TRAIAN ZAHARESCU CORNELIU PODINĂ

RADIOCHIMIA POLIMERILOR

Editura Universității din București

TRAIAN ZAHARESCU

CORNELIU PODINĂ

RADIOCHIMIA POLIMERILOR

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
2003

Referenți științifici: Prof. dr. docent ing. **Rodica VÎLCU**
Prof. dr. **Mihai CONTINEANU**

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 1097/2003
La Tipografia Editurii Universității din București

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
ZAHARESCU, TRAIAN
Radiochimia polimerilor/ Traian Zaharescu, Corneliu Podină – București: Editura Universității din București, 2003
134 p.
Bibliogr.
ISBN 973-575-803-2
I. Podină, Corneliu

678.7

Cuprins

Capitolul I

INTRODUCERE

Aplicaţiile practice ale procesării materialelor cu radiaţii ionizante evoluează continuu de la introducerea acestui tip de tehnologie cu aproape 50 de ani în urmă. Pentru scopuri comerciale procesele radiochimice sunt într-o permanentă competiţie cu procedeele convenţionale de fabricare sau de modificare a substratului.

Polimerii constituie produse indispensabile activităţii umane în care diverse clase de materiale sunt înlocuite de compuşii macromoleculari cu proprietăţi echivalente. Obţinerea anumitor caracteristici generale sau specifice unui anumit domeniu de utilizare se poate realiza fie prin radioprocesarea monomerilor, fie prin modificări structurale sub acţiunea radiaţiilor de mare energie. Ponderea prelucrării polimerilor prin procedee radiochimice raportată la ansamblul tehnologiilor clasice este din ce în ce mai mare, ajungându-se în ţările dezvoltate la aproximativ 15%. In consecinţă, contribuţia acestui mod de fabricaţie pentru o gamă largă de produse a devenit o practică curentă în activitatea economică, ca de exemplu polimerizarea şi grefarea radioinduse, reticularea materialelor plastice, sterilizarea produselor medicale sau alimentare, obţinerea de materiale celulare sau de hidrogeluri, reciclarea deşeurilor industriale sau menajere, etc.

In literatura de specialitate au apărut lucrări de referinţă pe baza cărora s-au putut generaliza informaţiile obţinute din principalele cercetări fundamentale privind efectele produse de expunerea materialelor polimerice la acţiunea radiaţiilor de mare energie. Raportul dintre randamentele de scindare şi de reticulare (Anexa 1) determină modalitatea de prelucrare prin iradiere a diferitelor tipuri de polimeri.

Procesele industriale de iradiere care folosesc fascicule incidente de mare energie (electroni acceleraţi, radiaţii γ sau X) sunt atractive datorită debitului mare de energie furnizată sistemului şi datorită costurilor unitare cel mai adesea competitive cu tehnologiile chimice convenţionale. In plus, radioprocesarea beneficiază de câteva trăsături definitorii pentru care sunt preferate alternativele radiochimice: lipsa deşeurilor care, de regulă, poluează mediul industrial, controlul strict al parametrilor tehnologici, disponibilitatea imediată a produselor pentru utilizare, versatilitatea schimbării condiţiilor de expunere sau ale materialelor supuse iradierii. Cerinţele energetice ale metodelor radiochimice pentru tratare a polimerilor sunt îndeplinite atunci când valorile de doza (doza totală şi doza debit) sunt cele corespunzătoare randamentelor optime de conversie. Atât în cazul polimerilor naturali, cât şi în cazul polimerilor sintetici se aplică un

principiu de bază al chimiei radiaţiilor conform căruia *energia unităţii de masă sau doza absorbită necesară obţinerii unui efect major este mai mică dacă masa moleculară a materialului este mai mare.*

Principial, procesarea prin iradiere a polimerilor se realizează prin trecerea materialului prin dreptul fasciculului de radiaţii ionizante (figura 1.1).

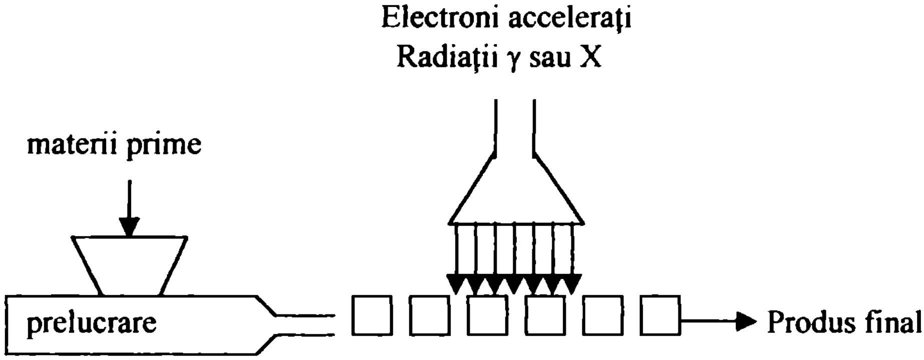


Figura 1.1. Schema de principiu a unei procesări cu radiaţii ionizante.

Conform definiţiei, unitatea de doză, Gray (Gy), reprezintă cantitatea de energie de 1J pe care o primeşte unitatea de masă (1kg), ceea ce se traduce printr-o energie specifică (ES), adică prin energia transferată unităţii de masă. Cu ajutorul randamentului radiochimic caracteristic unui proces valoarea de doză se poate converti şi în alte unităţi de măsură, dând posibilitatea comparării condiţiilor energetice în care decurge procesul respectiv atunci când el se realizează prin procedee termice clasice sau sub acţiunea radiaţiilor ionizante

$$ES = 6{,}023.10^{23}(100/G).1{,}6.10^{-19} = 9{,}65.10^{6}/G \quad \text{(J/mol)}$$

$$ES = 9{,}65.10^{3}/G \quad \text{(kJ/mol)}$$

$$ES = 9{,}65.10^{6}/G.\text{(Greutatea Moleculară)} \quad \text{(kJ/kg)}$$

$$ES = 9{,}65.10^{6}/G.\text{(Greutatea Moleculară)} \quad \text{(kGy)}$$

Stabilirea condiţiilor de prelucrare prin iradiere a diverselor clase de polimeri impune cunoaşterea mecanismului prin care materialul îşi modifică structura, în concordanţă cu proprietăţile sale chimice. Procesele de radioliză trebuie să conducă la îmbunătăţirea performanţelor produsului în vederea utilizării lui la o scară mai larga sau pentru un domeniu restrâns cu cerinţe specifice.

In contrast cu cele mai multe procedee chimice uzuale, iradierea cu fascicule de mare energie permite compatibilizarea unor amestecuri de polimeri care, în alte condiţii, ar conduce la separarea fazelor. Din acest punct de vedere procesarea cu electroni acceleraţi sau cu radiaţii electromagnetice rezolvă problema aliajelor polimerice prin crearea de punţi intermoleculare capabile să menţină integritatea geometrică, fizică şi chimică a componentelor iniţial incompatibile fără adaus de compus de legătură.

Inţelegerea efectelor radiolitice în polimeri porneşte de la procesele care au loc în molecule mai simple. Trecerea la studiul mecanismelor de modificare a produselor macromoleculare implică o cunoaştere detaliată a proceselor de degradare şi de stabilizare pentru a se putea concluziona asupra avantajelor şi a dezavantajelor radioprocesării ca metodă alternativă de realizare a unor materiale noi sau a unor caracteristici funcţionale prestabilite.

Durabilitatea produselor polimerice reprezintă un aspect important în practică şi determină funcţionarea instalaţiilor sau a unităţilor în care ele se inserează. De acest parametru temporal se leagă siguranţa în exploatare şi caracterizarea situaţiilor de accidente. Studiul comportării polimerilor în condiţiile unei degradări accelerate furnizează date esenţiale privind starea de operare în condiţii limită, ceea ce permite evaluarea riscurilor de avarie sau a potenţialului fiecărui material de a rezista în circumstanţe bine definite.

Capitolul II

PROCESE PRIMARE IN RADIOPROCESAREA POLIMERILOR

Termenii de *radiații ionizante* sau *radiații de mare energie* se referă la radiații care, în urma transferului de energie, produc ioni secundari. In această categorie de particule incidente sunt incluse atât fluxurile corpusculare încărcate (electroni, protoni), cât şi radiaţii electromagnetice (gama sau X). O caracteristică importantă a acestor radiaţii constă în nivelul lor energetic mult superior potențialelor de ionizare care se situează în domeniul energetic 10 - 15 eV. Energia primită de molecule se poate localiza conducând la ruperea de legături şi reconfigurarea rapidă a structurii moleculare. Procesele fizice şi chimice cauzate de expunerea polimerilor la radiații ionizante constituie fenomenologia de bază a proceselor industriale. Deoarece în procesele de ionizare sau de excitare se manifestă interacţiuni puternice între particulele care se mişcă rapid şi moleculele mediului, ionii primari şi moleculele excitate sunt localizate de-a lungul traiectoriei. Distribuţia acestor entități intermediare reprezintă o multitudine de situaţii care sunt posibile între două cazuri limită: (a) coloane cilindrice puternic ionizate care înconjoară parcursul unei particule α şi (b) aglomerări izolate de ioni aşezate ca perlele pe direcţia de mişcare a unui electron rapid (figura 2.1).

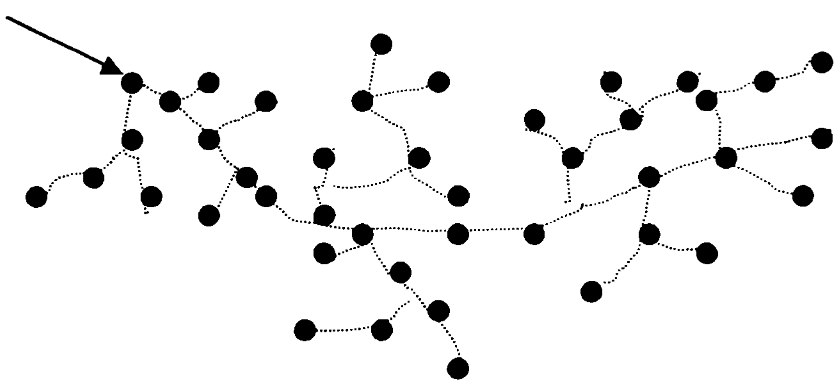


Figura 2.1. Schema distribuției globale a evenimentelor primare de-a lungul traiectoriei unui electron rapid

Interacţiunea primară a radiaţiilor de diferite tipuri cu materia îmbracă diferite forme fizice şi se manifestă prin procese caracteristice. In practica industrială, marea majoritate a aplicațiilor sunt realizate ca urmare a folosirii radiaţiilor gama şi a electronilor acceleraţi. Trebuie însă făcută o distincţie între efectele induse în zonele cristaline şi în cele amorfe, deoarece gradul de ordonare a distribuţiei macromoleculelor influenţează mişcarea intermediarilor de radioliză.

(a) ***Radiațiile electromagnetice***

Fotonii care penetrează materialul iradiat pierd energia în mod discontinuu, probabilitatea de transfer energetic fiind determinată de numărul de interacţiuni pe unitatea de lungime a parcursului lor. Această probabilitate depinde atât de energia fotonului, cât şi de caracteristicile materialului:

$$\mu = N.\sigma = \frac{N_A.\rho.\sigma}{A} \tag{2.1}$$

unde: μ = coeficientul linear de atenuare, exprimat în m^{-1} şi care reprezintă probabilitatea de interacţiune macroscopică;

ρ = densitatea materialului supus iradierii ($kg.m^{-3}$);

σ = secţiunea eficace de interacţiune (m^2);

A = masa atomică relativă ($kg.kmol^{-1}$);

N şi N_A reprezintă numărul de atomi pe unitatea de lungime şi respectiv, numărul lui Avogadro.

Atunci când un foton interacţionează cu un material el poate fi absorbit sau poate suferi un proces de împrăştiere. Din formula (2.1) se observă că materiale cu numere atomice identice, dar cu densităţi diferite prezintă coeficienţi liniari de atenuare diferiți. Pentru a elimina această discordanță s-a introdus termenul de coeficient masic de atenuare (μ/ρ), exprimat în $m^2.kg^{-1}$:

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{N_A.\sigma}{A} \tag{2.2}$$

Radiaţiile X sau γ, la trecerea lor prin substanţă, pot pierde energia în mai multe procese: absorbţie fotoelectrică (pentru energii ale fotonilor incidenţi în jurul a 60 keV), împrăştiere Compton (pentru energii ale radiaţiilor cuprinse între 60 keV şi 25 MeV) şi producerea de perechi electron-pozitron la energii care depăşesc 1,02 MeV. In cazul radiaţiilor cu energii de valori medii, fenomenul de absorbţie este o cumulare a efectelor interacţiunilor individuale, astfel că valoarea globală a coeficientului liniar de absorbţie este o însumare a coeficienţilor fiecăruia dintre procese:

$$\mu = \tau + \sigma + \chi \tag{2.3}$$

unde: τ este coeficientul de absorbţie fotoelectric, σ este coeficientul de împrăştiere Compton, χ este coeficientul de absorbţie prin formare de perechi.

Atenuarea unui fasciculi de fotoni monoenergetici care străbat unitatea de arie depinde de grosimea absorbantului după legea:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \tag{2.4}$$

unde: I_0 şi I sunt intensităţile fasciculului de fotoni incident şi respectiv a fasciculului după parcurgerea grosimii x de material. Această ecuaţie exponenţială este efectul ciocnirilor repetate, care conduc la un transfer parţial de energie progresiv mai mic.

In figura 2.2 sunt reprezentate probabilităţile de producere a celor trei procese principale în carbon în funcţie de energia fotonului. Se poate observa că împrăştierea Compton este procesul dominant într-un domeniu energetic foarte larg. In figura 2.3 este dată curba care descrie variaţia coeficientului masic de atenuare pentru polistiren.

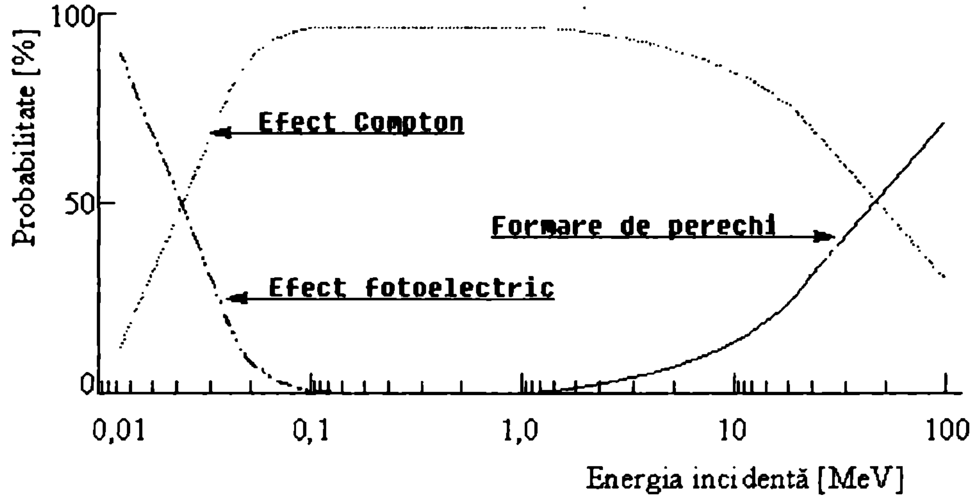


Figura 2.2. Probabilităţile relative ale celor trei procese de interacţiune în carbon

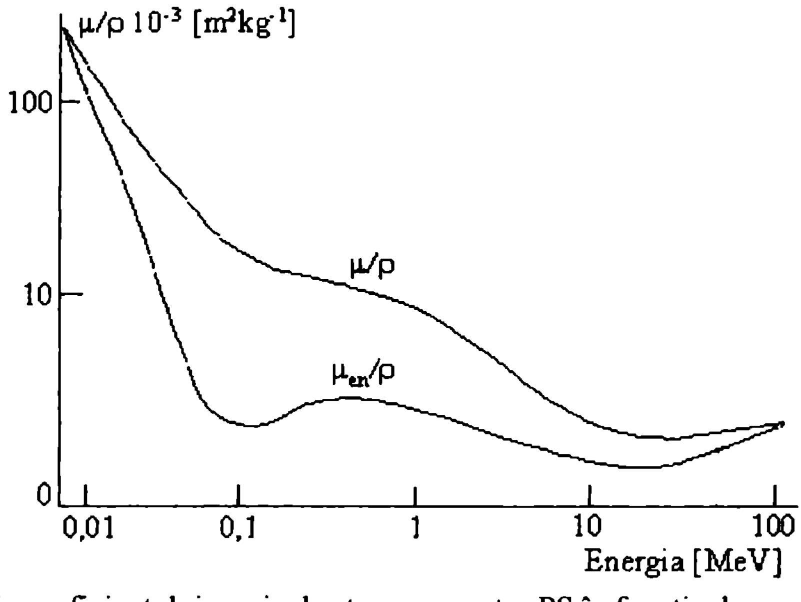


Figura 2.3. Variaţia coeficientului masic de atenuare pentru PS în funcţie de energia incidentă.

Deoarece marea majoritate a radiaţiilor gama prezintă un spectru energetic, relaţia (2.4) trebuie aplicată separat pentru fiecare energie. Penetrarea medie a unui fascicul de fotoni este, de fapt, distanţa medie parcursă înainte de prima interacţiune şi este egală cu $1/\mu$.

O caracteristică importantă care descrie cantitatea de energie cedată materialului de la un foton este cantitatea de energie transferată electronilor secundari implicaţi ulterior în producerea unei ionizări locale în vecinătatea interacţiunii primare. Proporţia de energie transferată electronilor

δ de la undele electromagnetice primare este dată de coeficientul masic de transfer energetic, μ_{tr}/ρ:

$$\frac{\mu_{tr}}{\rho}=\frac{\mu}{\rho}.\frac{T_m}{E} \qquad (2.5)$$

unde T_m este energia medie a electronilor secundari (δ), iar E este energia inițială a fotonului. Dar nu toată energia fotonului este transferată electronului sub formă de energie cinetică. O fracțiune, f, din energia incidentă este convertită în radiație de frânare astfel încât se poate defini un coeficient masic pentru absorbția energetică, μ_{en}/ρ,:

$$\frac{\mu_{en}}{\rho}=(1-f)\frac{\mu_{tr}}{\rho} \qquad (2.6)$$

In tabelul 2.1 se dau valorile coeficienților masici de atenuare şi a coeficienților masici de absorbție energetică pentru câteva materiale mai importante.

Tabelul 2.1. Valorile coeficienților masici de atenuare şi a coeficienților masici de absorbție energetică pentru apă şi câteva materiale polimerice exprimați în $m^2.kg^{-1}.10^{-3}$.

Energia fotonului (MeV)	Apă		Polietilenă		Polistiren		Polimetilmetacrilat	
	$\frac{\mu}{\rho}$	$\frac{\mu_{en}}{\rho}$	$\frac{\mu}{\rho}$	$\frac{\mu_{en}}{\rho}$	$\frac{\mu}{\rho}$	$\frac{\mu_{en}}{\rho}$	$\frac{\mu}{\rho}$	$\frac{\mu_{en}}{\rho}$
0,01	521	479	204	169	217	182	331	291
0,1	17,1	2,56	17,3	2,43	16,4	2,31	16,5	2,38
1,0	7,06	3,09	7,25	3,19	6,83	3,00	6,85	3,01
10,0	2,22	1,57	2,15	1,51	2,06	1,45	2,10	1,48

Practic, nu toți fotonii sunt absorbiți; o fracțiune din cuantele fasciculului incident își păstrează energia. In consecință, numărul de fotoni care străbat mediul dat tinde spre zero, dar nu atinge niciodată această valoare.

(b) ***Electroni***

Fluxurile de electroni de mare energie pot fi monoenergetice când particulele incidente sunt furnizate de acceleratori sau prezintă un spectru de energii dacă provin din emițători β. In urma proceselor de interacțiune a radiațiilor electromagnetice cu substanța apar electroni din învelişurile atomice. Atunci când electronul incident de mare energie trece prin vecinătatea unui atom, el poate ca într-un timp de 10^{-18}s să-i transfere acestuia o parte din energia sa prin exercitarea unor forțe foarte puternice de tip coulombian. Electronii secundari sunt expulzați într-un interval de 10^{-15}s şi interacționează cu electronii din straturile de valență ale atomilor producând numeroase fenomene

de excitare şi de ionizare. Electronii secundari cu energii mai mari de 100 eV se numesc *electroni δ* şi au un parcurs neregulat (figura 2.1). Energia medie a acestor electroni este mică, reprezentând doar aproximativ 5% din energia electronilor incidenţi când posedă o energie de 100 eV şi numai 1% când au energii de aproximativ 500eV. Numărul electronilor δ este considerabil mai mare decât numărul particulelor din fasciculul primar. Dacă energia medie a electronilor este de circa 500 eV şi ei acumulează jumătate din energia incidentă înseamnă că un electron de 1MeV va produce aproximativ 2000 de electroni δ. In acest mod se explică apariţia ciorchinilor de ioni de-a lungul traiectoriei radiaţiei.

După ce energia electronului primar a devenit mai mică decât potenţialul de ionizare al mediului parcurs electronul nu mai poate provoca decât excitări ale moleculelor. Pentru electronii cu energii sub nivelul de excitare ei se termalizează cedând energia mediului pentru ca moleculele să-şi mărească viteza browniană.

Un parametru important care exprimă viteza de pierdere a energiei de către un electron în raport cu densitatea unitară de suprafaţă a absorbantului este *puterea masică de stopare prin ciocnire*:

$$Ps = \left(-\frac{dE_c}{\rho . dx} \right) = \frac{k.B}{v^2 . A} \qquad (2.7)$$

unde: Ps este puterea masică de stopare prin ciocnire ($MeV.m^2.kg^{-1}$),

ρ este densitatea de suprafaţă ($kg.m^2$),

$\frac{dE_c}{dx}$ este gradientul de pierdere a energiei ($MeV.m^{-1}$),

k este o constantă,

B este numărul atomic de stopare care, pentru un electron nerelativist are expresia: $B=Z.\ln(2m_0v^2/E)$,

v este viteza electronului ($m.s^{-1}$) şi

A este masa atomică a materialului.

După cum se poate observa, această putere de stopare depinde în primul rând de energia cinetică a electronului incident (E_c) şi în mai mică măsură, de compoziţia materialului polimeric. In figura 2.4 este prezentată variaţia puterii masice de stopare prin ciocnire cu energia cinetică a electronilor incidenţi în cazul polietilenei. Atunci când energia cinetică a electronului din fasciculul de iradiere creşte, termenul $1/v^2$ scade până când atinge o valoare minimă între 1,5 şi 2 MeV, după care creşte lent cu $\ln E_c$.

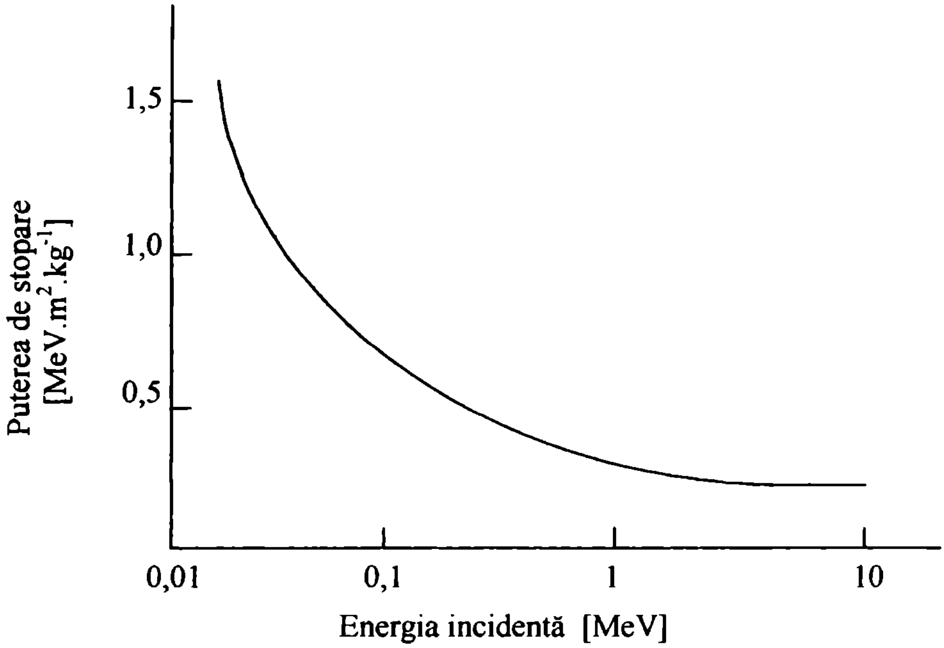


Figura 2.4. Variaţia puterii masice de stopare prin ciocnire cu energia cinetică a electronilor incidenţi în cazul polietilenei

Emisia de radiaţii de frânare este un proces caracteristic electronilor cu viteze relativiste atunci când îşi pierd o pare din energia lor cinetică iniţială. Viteza de decelerare a electronilor primari, atunci când aceştia intră în câmpul electrostatic al unui nucleu, este:

$$\left(-\frac{dE_c}{dx}\right)_{fr} \sim Z^2\left(E_c + m_0c^2\right) \tag{2.8}$$

Se poate remarca faptul că numărul atomic, Z şi energia cinetică iniţială, T, influenţează în mod decisiv puterea de stopare a materialului străbătut.

PROCESE RADIOCHIMICE PRIMARE

Atunci când radiaţia trece prin materie, o parte importantă din energia incidentă se consumă pentru ionizarea şi excitarea moleculelor. Cunoaşterea naturii fragmentelor primare care rezultă în urma disocierii unei molecule din mediul de iradiere este foarte importantă, ca şi distribuţia spaţială a evenimentelor primare. Acestea nu se realizează întâmplător în material, ci de-a lungul traiectoriei particulei primare. *Cu cât energia particulei este mai mare, cu atât concentraţia produşilor primari este mai mare*, localizaţi cilindric în jurul traiectoriei sau sub formă de ciorchini, respectând distribuţia electronilor secundari. In mod inevitabil, în aceste regiuni polimerice vor avea loc

majoritatea proceselor secundare care conduc la produşii finali, stabili.

(a) ***Ionizarea***

Când un electron sau orice particulă încărcată "ciocneşte" o moleculă a mediului de iradiere, câmpul electric al particulei incidente polarizează electronii de pe orbitalii moleculari. Dacă energia eliberată în această interacţiune este mai mare decât energia de legătură a unui electron în moleculă, atunci acest electron va părăsi starea sa staţionară şi se va mişca prin material. Deşi cantitatea cea mai mică de energie necesară extragerii unui electron dintr-o moleculă este în mod obişnuit de ordinul a 10 – 15 eV, energia medie transmisă în urma ciocnirilor prin care se formează o pereche de ioni este de aproximativ 30 eV. In tabelul 2.2 sunt date valorile energiei medii de ionizare (W), ale potenţialului de ionizare (J) şi raporturile lor pentru câteva structuri hidrocarbonate simple (metan, etenă şi acetilenă) exemplificând comportarea energetică a diferitelor legături carbon-carbon. Aşa cum se poate observa, numai aproximativ jumătate din energia absorbită este utilizată pentru procesul de ionizare.

Tabelul 2.2. Energii medii de ionizare şi potenţiale de ionizare pentru metan, etenă şi acetilenă

Hidrocarbură	W (eV)	J (eV)	W/J
CH_4	27,3	13,1	2,09
C_2H_4	26,3	12,2	2,15
C_2H_2	26,1	11,3	2,30

In consecinţă, electronii emişi se comportă ca nişte electroni secundari (electroni δ). In funcţie de energia cu care sunt expulzaţi, ei vor multiplica acelaşi proces de interacţiune pe parcursul lor, până la termalizare, încetinirea având loc pe distanţe foarte scurte, în funcţie de energia incidentă. Efectul produs de electronii secundari progresează în cascadă, amplificând acţiunea primară a particulelor incidente.

$$AB \rightarrow (AB)^+ + e^- \qquad (2.9)$$

O trăsătură caracteristică existenţei ionilor pozitivi $(AB)^+$ este instabilitatea lor, fapt determinat de excesul de energie rămas. Ei pot să se consume pe diferite căi:

(1) disociere: $$(AB)^+ \rightarrow A^+ + B \qquad (2.10)$$

(2) neutralizare urmată de disociere:

$$(AB)^+ + e^- \rightarrow A + B \qquad (2.11)$$

Pe de altă parte, electronii expulzaţi din molecule şi care posedă o energie apropiată de cea a agitaţiei termice îşi pierd libertatea prin două procese complementare: combinarea cu un ion pozitiv

(reacţia 2.11) sau prin alipire la o moleculă neutră. Această reacţie simplă de captare a electronului poate fi pusă în evidenţă prin determinări de rezonanţă electronică de spin (figura 2.5). Linia îngustă intensă poate să se micşoreze sau chiar să dispară dacă se micşorează concentraţia speciilor paramagnetice aşa cum s-a obţinut prin expunerea probelor radiolizate (figura 2.5, curba b).

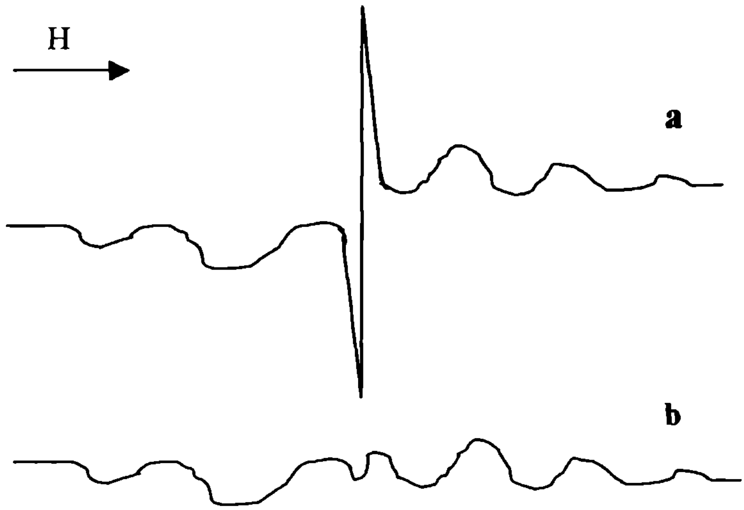


Figura 2.5. Spectrul RES al unei polietilene de înaltă densitate, nestabilizată, iradiată γ la 77 K. (a) imediat după terminarea iradierii; (b) după trei zile de la încetarea acţiunii radiaţiilor.

Experimentele realizate pentru determinarea tipului de conducţie în polimeri iradiaţi au demonstrat existenţa electronilor ca entităţi - purtători de sarcină (figura 2.6). Ca urmare a iradierii cu radiaţii de mare energie şi a aplicării unei diferenţe de potenţial s-au obţinut curenţi electrici slabi, de ordinul 10^{-12} A, ceea ce constituie o dovadă a eliberării electronilor trapaţi în diferite structuri.

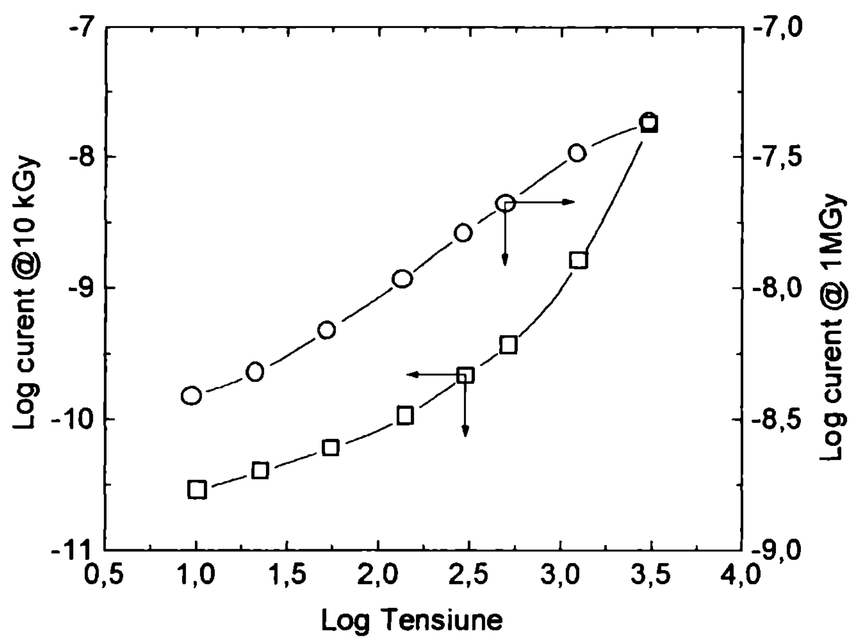


Figura 2.6. Curbe curent/tensiune - dovadă a mobilităţii electronilor trapaţi in polietilenă iradiată cu electroni acceleraţi.

Dacă o substanţă este incapabilă să captureze electronii lenţi, aceştia vor dispărea prin reacţii de neutralizare (reacţia 2.10). In cazul când substanţa iradiată conţine urme dintr-o impuritate cu afinitate mare pentru electroni, această impuritate poate captura cea mai mare parte din electronii termalizaţi modificând randamentele radiochimice ale produşilor finali.

Moleculele mediului iradiat care conţin atomi sau grupe de atomi şi care prezintă valori mari pentru afinităţi electronice, superioare energiei de legătură din restul moleculei, captura electronică poate avea ca rezultat un proces de disociere moleculară conform reacţiei:

$$AB + e^{-} \rightarrow A + B^{-} \qquad (2.12)$$

In urma unor astfel de procese de captură, A devine un radical liber, iar B^{-} va fi un ion-radical liber. Captura disociativă este foarte probabilă atunci când în moleculele polimerilor există halogeni sau grupări cian. In tabelul 2.3 sunt prezentate valorile afinităţilor pentru electroni ale diferitelor grupe funcţionale posibile în materialele macromoleculare. Comportarea polimerilor funcţionali în câmp de radiaţii ionizante va fi influenţată de structura moleculară în care poziţiile reactive determină mecanismul de degradare radiochimică. Pe măsura acumulării produşilor de radioliză, ei vor avea un aport din ce în ce mai pronunţat asupra vitezei de transformare radiochimică.

Tabelul 2.3. Valorile afinităţilor pentru electroni ale diferitelor grupe funcţionale

Atom	Afinitate electronică (eV)	Radical	Afinitate electronică (eV)
H	0,75	OH	2,17
C	1,7	NH_2	1,24
O	2,2	CH_3	1,22
S	2,4	CN	3,61
F	3,9		
Cl	3,8	Molecule	
Br	3,55	O_2	0,87
I	3,24	Cl_2	1,70

Trebuie menţionat faptul că prin simpla ataşare a unui electron la o moleculă neutră randamentele radiochimice al entităţilor A şi B nu cresc, în timp ce captura electronică disociativă (reacţia 2.12) va mări randamentul radiochimic al speciei A şi pe cel al fragmentului încărcat negativ, B^{-}, capabil de a produce schimbări chimice ulterioare. Pe această cale, ataşarea electronului la fragmentul B explică funcţionarea sa ca un captor de electroni sau este posibil ca intermediarul B să constituie un ion stabil din punct de vedere energetic. Aceste procese vor determina viteza de polimerizare ionică, deoarece este posibilă existenţa intermediarilor prin ataşarea electronilor la

molecule neutre sau prin procese de transfer de sarcină cu implicaţii asupra randamentelor radiochimice ale anumitor produşi de radioloză.

(b) ***Excitarea***

Dacă energia transferată unui electron legat este mai mică decât potenţialul său de ionizare, dar suficient de mare pentru a scoate electronul din starea sa fundamentală, atunci are loc un proces de excitare care va sensibiliza legăturile mai slabe sau va accentua efectele electromere ale diferitelor funcţiuni organice:

$$AB \rightarrow (AB)^* \qquad (2.13)$$

Molecula $(AB)^*$ se află într-o stare de excitare avansată şi posedă suficientă energie pentru a se disocia şi astfel se crează posibilitatea unor rearanjări. Astfel, apar radicalii liberi care vor reacţiona între ei mărind fracţia insolubilă din materialul iradiat sau cu oxigenul difuzat când se obţin produşi oxigenaţi de degradare.

Dacă particula incidentă este un electron lent, deci o particulă care nu posedă o energie suficientă pentru a conduce la disociere, se formează o moleculă în stare de triplet, analogă unei situaţii de biradical, susceptibilă de rearanjări.

Fracţiunea din energia totală responsabilă pentru producerea ionizării este de aproape 50%, deci, *numărul de excitări primare este aproximativ egal cu cel al ionizărilor*. Prin această proporţie a entităţilor implicate în transformările radiochimice din polimeri se poate aprecia probabilitatea unui mecanism parţial ionic al degradării.

(c) ***Reacţii ale speciilor primare***

(1) **Reacţii ionice**

Odată cu expulzarea electronilor secundari, în polimeri iradiaţi apar ioni pozitivi. Prin urmare, în material vor exista simultan ioni de ambele semne în cantităţi echivalente. In consecinţă, sunt posibile două procese diferite de neutralizare:

recombinarea ion-electron

Atunci când un electron termalizat ajunge în vecinătatea unui ion pozitiv, recombinarea are loc imediat sub acţiunea unor forţe coulombiene puternice conducând la formarea unei molecule înalt excitate:

$$AB^+ + e^- \rightarrow AB^* \qquad (2.14)$$

Starea de excitare rezultată din această reacţie posedă o energie superioară stării de excitare apărută în urma interacţiunii directe cu particulele rapide în mişcare. Intr-o reacţie de tipul (2.14) energia

câştigată de molecula AB este egală cu potenţialul său de ionizare. Deci, această energie de excitare este de ordinul a 10 – 15 eV. In consecinţă, aproape sigur această energie va provoca o disociere având ca rezultat final schimbări structurale profunde şi permanente. Procesul descris de reacţia (2.14) este mult mai probabil decât ataşarea electronului la o moleculă neutră (reacţia 2.12), deoarece parcursul electronului expulzat din molecula de origine este scurt, acesta fiind rezultatul unei energii cinetice iniţiale mici. S-a stabilit că un electron care posedă o energie cinetică de 5 eV este termalizat şi se reîntoarce la ionul său pereche în mai puţin de 10^{-13}s. Acest model se aplică foarte bine moleculelor organice datorită afinităţilor lor scăzute pentru electroni.

interacţiunea ion pozitiv-ion negativ

In sistemele conţinând molecule care acţionează ca trape eficiente pentru electroni, cea mai mare parte din ionii negativi vor dispare printr-un proces de neutralizare (reacţia 2.15) prin interacţiune cu un ion pozitiv:

$$AB^{+} + CD^{-} \rightarrow AB^{*} + CD^{*} \qquad (2.15)$$

unde AB* şi CD* reprezintă stări excitate ale moleculelor AB şi respectiv CD. Pe de altă parte, AB şi CD pot să fie aceleaşi molecule sau pot să difere una de alta.

Energia totală eliberată în acest proces este mai mică decât cea eliberată în urma unui proces de recombinare ion-electron, deoarece o parte din energia disponibilă este folosită pentru disocierea ionului negativ CD^{-}. Pentru un ion pozitiv AB^{+} diferenţa dintre energiile eliberate în procesele (2.14) şi (2.15) reprezintă afinitatea pentru electron a moleculei CD. Prin urmare, procesul de neutralizare ion negativ – ion pozitiv este un proces mai puţin eficient în comparaţie cu neutralizarea electron - ion pozitiv.

reacţii ion-moleculă

Reacţiile chimice iniţiate de ioni sunt cunoscute în chimia organică clasică sau în procesele de polimerizare ionică. In domeniul chimiei radiaţiilor reacţiile radicalilor liberi sunt mult mai probabile decât cele ale ionilor deoarece timpul de viaţă al speciilor încărcate electric este foarte scurt în lichide, dar ceva mai lung în solide. In cazul polimerilor procesul de neutralizare a sarcinilor este limitat de propria mobilitate. Dovada existenţei entităţilor ionice o constituie posibilitatea de evaluare a conductivităţii electrice a multor polimeri solizi.

Reacţiile ion-moleculă pot fi grupate în două categorii:

reacţii cu transfer de proton:

$$RH^{+} + RH \rightarrow RH_2^{+} + R^{\cdot} \qquad (2.16)$$

în care RH este o hidrocarbură iar $R^{\cdot}$ este un radical liber; acesta poate reacţiona ulterior cu un alt

radical şi se produce o reticulare sau poate reacţiona cu O_2 şi produsul rezultat este un compus de degradare;

reacţii de condensare:

$$A^{+} + CD \rightarrow AC^{+} + D \qquad (2.17)$$

unde AC^{+} este un produs de condensare, iar D este o moleculă stabilă.

In prezent, există puţine informaţii privitoare la reacţii de acest tip. Totuşi, în elastomeri etilen-propilenici iradiaţi în soluţii saline s-a pus în evidenţă o reacţie de transfer de sarcină care a condus la un proces accelerat de degradare în masa polimerului şi anume, reacţia dintre un hidroperoxid provenit din degradarea materialului polimeric şi ionul de clor existent în mediul de radioliză:

$$ROOH + Cl^{-} \rightarrow RO^{\cdot} + HO^{-} + Cl^{\cdot} \qquad (2.18)$$

Pe de altă parte, existenţa acestor procese este atestată de procesele de polimerizare iniţiată de ioni în câmp de radiaţii. Deci, în anumite condiţii ionii pot fi stabilizaţi într-un interval de timp mai lung, ceea ce face posibilă propagarea lanţului de polimerizare.

(2) **Reacţii ale moleculelor excitate**

Moleculele excitate formate în urma proceselor primare descrise anterior sunt implicate în mai multe tipuri de reacţii prin care apar produşii finali stabili:

disociere în radicali liberi:

$$AB^{*} \rightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot} \qquad (2.19)$$

Această reacţie este cea mai importantă sursă de radicali liberi în radiochimia polimerilor. Dacă starea excitată posedă o energie în exces faţă de valoarea energiei de disociere, atunci fragmentele $A^{\cdot}$ şi $B^{\cdot}$ vor primi o energie cinetică suficientă pentru a scăpa de "cuşca" formată de moleculele vecine care le înconjoară. Astfel, disocierea este un proces care urmează, în cele mai multe cazuri, neutralizării deoarece aceasta pune la dispoziţia entităţilor care interacţionează o cantitate mare de energie.

disociere în produşi moleculari:

$$AB^{*} \rightarrow C + D \qquad (2.20)$$

unde C şi D pot fi atât molecule saturate cât şi molecule nesaturate. Acest tip de reacţii este puţin probabil, el fiind postulat pentru explicarea unor procese neconvenţionale.

reacţii cu alte molecule:

Este posibil ca moleculele excitate să se ciocnească cu alte molecule aflate în stare fundamentală şi evenimentul producă molecule stabile, diferite de cele iniţiale:

$$AB^{*} + CD \rightarrow \text{produşi} \qquad (2.21)$$

Este posibil ca moleculele excitate să se ciocnească cu alte molecule aflate în stare fundamentală şi evenimentul producă molecule stabile, diferite de cele iniţiale:

$$AB^* + CD \rightarrow \text{produşi} \qquad (2.21)$$

Reacţii de tipul (2.21) sunt sugerate pentru explicarea unor reacţii de condensare.

(3) **Reacţii ale radicalilor liberi**

Radicalii liberi sunt intermediarii cei mai importanţi cu ajutorul cărora se pot explica majoritatea transformărilor chimice induse de radiaţiile de mare energie. Această afirmaţie se bazează pe mai multe dovezi practice:

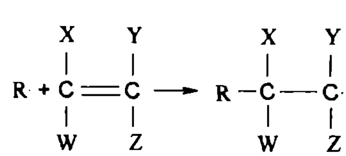
- Produşii obţinuţi în radioliza unui număr foarte mare de compuşi organici sunt asemănători, dar nu identici, cu produşii formaţi în timpul fotolizei aceluiaşi compus;
- Multe din reacţiile "clasice" în lanţ la care participă radicali liberi (polimerizarea monomerilor vinilici, clorurarea sau oxidarea hidrocarburilor, descompunerea apei oxigenate) pot fi iniţiate de radiaţiile ionizante iar cinetica lor este foarte asemănătoare cu reacţiile iniţiate chimic sau cu radiaţii ultra-violete;
- Inhibitorii reacţiilor obişnuite ale radicalilor liberi sunt eficienţi în multe situaţii în care sunt utilizate radiaţiile ionizante.

Radicalii liberi participă la numeroase reacţii în funcţie de natura grupărilor chimice pe care le conţin şi care determină distribuţia finală a compuşilor stabili. In această secţiune se vor exemplifica câteva reacţii generale care decurg în majoritatea polimerilor iradiaţi.

reacţii de transfer: $R_1^{\cdot} + XR_2 \rightarrow R_1X + R_2^{\cdot}$ (2.22)

unde X este un atom, de exemplu H, Cl, Br, etc, iar $R_1^{\cdot}$ sau $R_2^{\cdot}$ sunt fie radicali liberi, fie atomi. Această reacţie are loc printr-o stare de tranziţie când atomul X pune electroni în comun, fie cu radicalul R_1, fie cu R_2, cele trei entităţi fiind aliniate pe aceeaşi axă. Figura 2.7 demonstrează că astfel de reacţii necesită o energie de activare E care este determinată de energiile de disociere ale legăturilor R_1-X şi R_2-X şi de poziţiile relative ale celor două curbe de potenţial corespunzătoare stărilor iniţială şi finală. Pentru radicalii hidrocarbonaţi uzuali, energia de activare pentru schimbul unui proton este de ordinul a 8-12 kcal/mol (33–50 kJ/mol), în timp ce reacţiile în care sunt implicaţi atomi de halogen necesită o energie de activare de numai 5-7 kcal/mol (20–28 kJ/mol).

reacţii de adiţie la molecule nesaturate:



Cele mai multe reacţii de acest tip necesită o energie de activare de 4-7 kcal/mol. In mod obişnuit reacţiile de adiţie a unui radical liber la o legătură dublă implică o energie de activare inferioară.

In cazurile în care adiţia se face la compuşi aromatici, reacţia se poate scrie sub forma:

$$R + \Phi \longrightarrow R\Phi \longrightarrow \text{molecule stabile}$$

unde Φ este o moleculă aromatică iar $R\Phi$ simbolizează un complex de adiţie care are o structură de radical chinonic. Acest tip de reacţii a fost observat în cazul benzenului sau al altor compuşi aromatici.

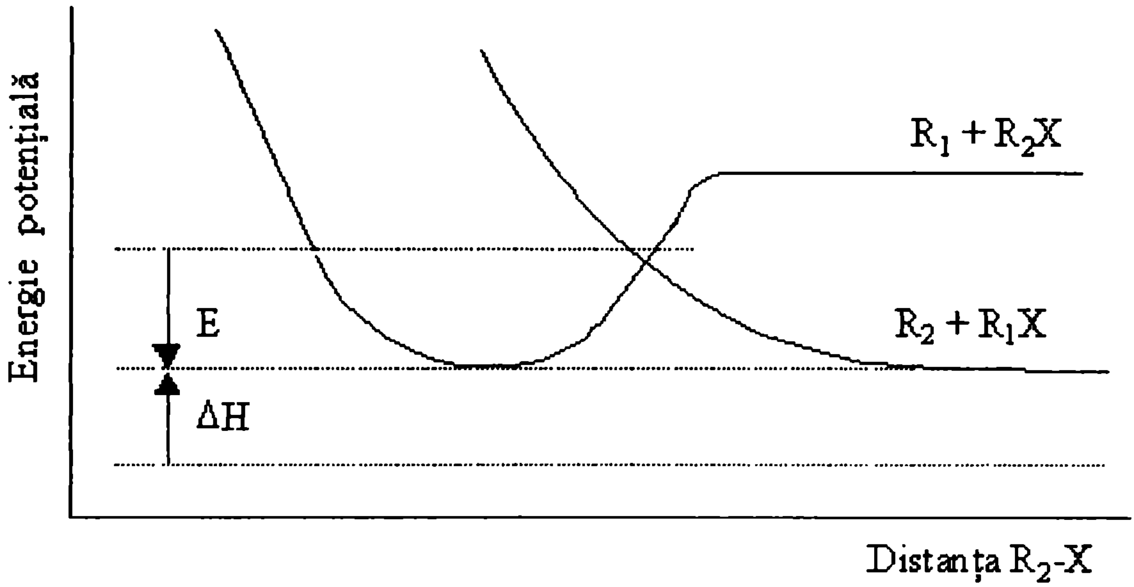


Figura 2.7. Curbele de potenţial corespunzătoare unei reacţii de transfer în funcţie de alungirea legăturii unui reactant

reacţii radical-radical:

- recombinare: $R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} \rightarrow R_1 - R_2$ (2.23)
- disproporţionare: $R_1^{\cdot} + R_2CH_2CH_2^{\cdot} \rightarrow R_1H + R_2 - CH{=}CH_2$ (2.24)

Recombinarea constă în cuplarea a doi electroni neîmperechiaţi iar acest proces nu necesită, practic, energie de activare. Un exemplu este polimerizarea vinilică realizată prin combinarea a două lanţuri polimerice în creştere, energia de activare fiind mai mică de 2kcal/mol. Reacţia de disproporţionare necesită o energie de activare ceva mai mare; în consecinţă această reacţie este mult mai probabilă la temperaturi mai ridicate.

Polimerii care se compun din două faze, una cristalină iar cealaltă – amorfă, prezintă viteze de reacţie diferite pentru recombinarea radicalilor. In faza cristalină viteza de reacţie este inferioară celei din faza amorfă datorită mobilităţii diferite a radicalilor liberi. Astfel, radicalii "îngheţaţi" vor avea o durată de viaţă mai lungă în faza cu un nivel de ordonare mai ridicat.

(4) **procese cu transfer de energie**

In urma producerii unor entităţi cu energii superioare apare posibilitatea transferului de

energie spre o altă entitate. In acest fel proporţia diferitelor produse finale de radioliză care îşi au originea în aceste tipuri de intermediari va depinde atât de compoziţia iniţială a probei, cât şi de probabilitatea unor astfel de procese de transfer energetic. Acest tip de proces reprezintă mecanismul polimerizărilor radiochimice ionice.

Intre doi reactanţi se pot realiza două tipuri de transfer: de sarcină şi de energie de excitare.

Transferul de sarcină poate avea loc în regim de rezonanţă (reacţia 2.25), adică între două molecule de acelaşi tip sau între două molecule de naturi chimice diferite (reacţiile 2.26 şi 2.27).

$$A^+ + A \rightarrow A + A^+ \qquad (2.25)$$

$$A^+ + B \rightarrow A + B^+ \qquad (2.26)$$

$$C^- + D \rightarrow C + D^- \qquad (2.27)$$

Reacţia (2.26) la care participă ioni pozitivi este mult mai importantă decât procesul (2.27). Pentru ca acest tip de reacţie să aibă loc la temperatura camerei, cel mai mic potenţial de ionizare al moleculei A trebuie să fie superior aceluia al moleculei B; în felul acesta reacţia este exotermă.

Transferul de energie de excitare poate fi reprezentat de reacţia (2.28)

$$A^* + B \rightarrow A + B^* \qquad (2.28)$$

In acest proces molecula B trebuie să prezinte cel puţin o stare excitată inferioară nivelului de energie al moleculei A* pentru ca reacţia (2.28) să fie exotermă, adică foarte probabilă.

RETICULAREA POLIMERILOR

Sub acţiunea radiaţiilor ionizante polimerii se comportă diferit în funcţie de structura lor moleculară. In funcţie de efectul global indus în masa de polimer, aceste materiale pot fi formal incluse în două categorii: polimeri care se reticulează şi polimeri care se degradează. Din prima categorie fac parte polietilena, policarbonaţii, elastomerii etilen-propilenici; în cea de a doua grupă se încadrează compuşii polifluoruraţi, poliizobutilena, materialele celulozice. Un caz aparte îl constituie polipropilena care, iradiată în vid sau în atmosferă inertă, se reticulează, iar dacă expunerea are loc în aer polipropilena se degradează (Anexa 3).

Procesul principal care determină modificări în structura materialelor polimerice este ruperea unora din legăturile care alcătuiesc macromoleculele. In cazul polimerilor radioreticulabili, radicalii odată formaţi reacţionează cu alţi radicali şi "reformează" structura polimerului într-o aranjare tridimensională. Polimerii radiodegradabili generează în urma iradierii molecule mai mici sau radicalii liberi care reacţionează prioritar cu oxigenul conducând la degradarea oxidativă radioindusă.

Modificările intervenite în gradul de reticulare al unui polimer pot fi apreciate prin cunoaşterea valorii randamentului radiochimic de formare a noilor legături. Valoarea G reprezintă

numărul mediu de reacţii specifice care au avut loc în urma absorbţiei unei energii de 100eV.

Un material care este iradiat cu 1kGy primeşte o energie de 1J/g, adică $6,24.10^{18}$eV/g. In cazul unui polimer cu masa moleculară gravimetrică M, într-un gram se vor găsi N_A/M molecule, unde N_A reprezintă numărul lui Avogadro. Rezultă că pentru fiecare moleculă se vor produce $0,624.10^{17}G.M/N_A$ modificări sau $1,04.10^{-7}G.M$ modificări. Dacă se notează cu q_0 susceptibilitatea unui sistem polimeric de a se reticula şi se defineşte ca proporţia de unităţi monomerice reticulate, valoare care este echivalentă cu numărul de evenimente, atunci $q_0 = 1,04.10^{-7}G.M$ şi, deci:

$$G(reticulare) = 0,96.10^6 \frac{q_0}{M} \tag{2.29}$$

Intrucât procesul de reticulare are loc între două entităţi reactante, *randamentul radiochimic de reticulare*, echivalent randamentului radiochimic de formare a punţilor intermoleculare este

$$G(reticulare) = 0,48.10^6 \frac{q_0}{M} \tag{2.30}$$

Pentru caracterizarea masei moleculare, M, a polimerului radioreticulat se poate folosi o formulă derivată din relaţia (2.30) şi anume:

$$M = \frac{0,48.10^6}{G} \tag{2.31}$$

Procesul de reticulare conduce la o mărire a cantităţii de fracţie insolubilă conţinută în materialul iradiat. Cantitatea de gel care se acumulează în polimer datorită expunerii la radiaţii de mare energie, deci datorită transferului de energie la o anumită doză totală absorbită, este determinată de vitezele de scindare a moleculelor şi de reticulare. Relaţia Charlesby-Pinner permite evaluarea raportului dintre randamentele de scindare şi de reticulare:

$$S + \sqrt{S} = \frac{P_0}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 . P_{n,0}} . \frac{1}{D} \tag{2.32}$$

unde S reprezintă fracţia solubilă (%),

P_0 reprezintă randamentul radiochimic de scindare,

Q_0 reprezintă randamentul radiochimic de reticulare,

$P_{n,0}$ reprezintă gradul mediu iniţial de reticulare, iar

D reprezintă doza absorbită corespunzătoare cantităţii S de fracţie solubilă (Mrad).

Dacă se cunosc valorile randamentului de reticulare, G(unităţi reticulate), variaţia masei moleculare a unui polimer poate fi caracterizată în corelare cu M_w, masa moleculară medie gravimetrică şi doza de gel, D_g, prin relaţiile (2.33):

$$G(\text{punţi de reticulare}).M_w.D_g = 0,48.10^7$$

sau (2.33)

$$G(\text{unităţi reticulate}).M_w.D_g = 0,96.10^7$$

deoarece o punte de reticulare presupune legarea a două unităţi. In această formulă doza de gel se exprimă în kGy.

Pentru exemplificarea efectului macroscopic pe care îl produce transferul energetic de la radiaţia incidentă la substratul polimeric în figura 2.8 sunt prezentate dependenţele fracţiei de gel şi a fracţiei solubile de doza de iradiere, respectiv de valoarea sa reciprocă (diagramă Charlesby-Pinner) rezultate la iradierea poliizobutilenei.

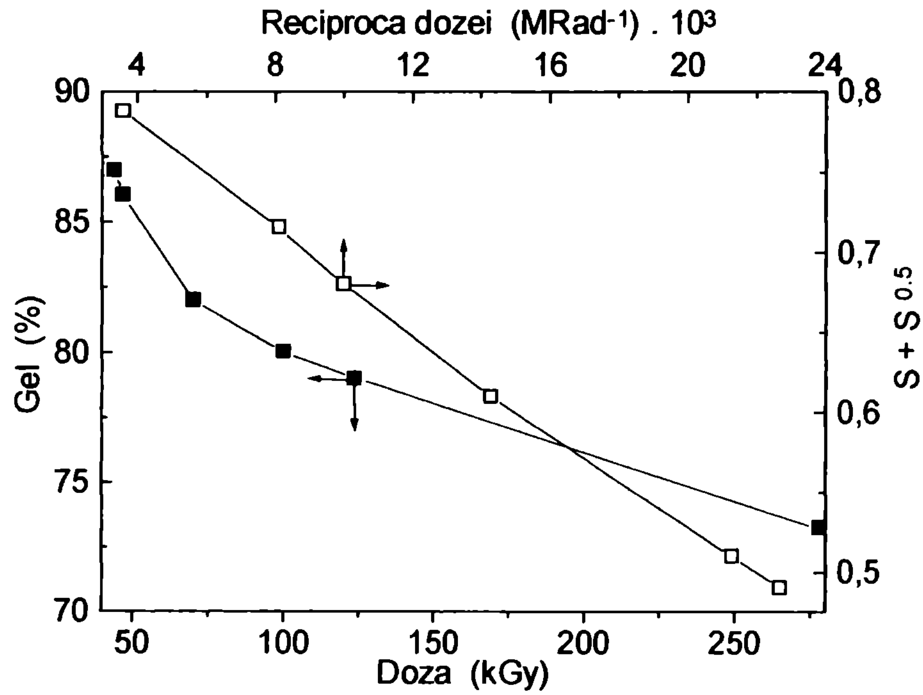


Figura 2.8. Diagrame Charlesby-Pinner pentru diferite sisteme polimerice iradiate.
(a) poliizobutilena; (b) amestecuri de elastomer etilen-propilenic şi poliizobutilenă

Pentru polimerii cu masa moleculară gravimetrică cuprinsă în domeniul 10^5-10^6, cu un randament de reticulare luat arbitrar 1, doza de gel se va situa în intervalul 100 – 10kGy. Pentru biopolimeri cu aceeaşi valoare a randamentului de reticulare, G=1, masa lor moleculară gravimetrică va deveni aproximativ 10^9 la o doză de gel de 10Gy.

Capitolul III.

INSTALATII DE IRADIERE

Iradierea cu radiaţii ionizante, electromagnetice (γ sau X) sau corpusculare, constituie o modalitate de utilizare a procedeelor radiochimice în procese industriale, pe baza transformărilor ce se induc în materialul expus. Procesele primare descrise în capitolul anterior conduc la modificări de cele mai multe ori ireversibile ale căror randamente determină eficienţa procedeului. Aplicaţiile industriale ale iradierilor tehnologice trebuie să ţină seama de mai mulţi factori, printre care se pot enumera: tipul de radiaţie emisă, energia şi distribuţia spectrală a radiaţiei, distribuţia spaţială a densităţii de flux (omogenitatea iradierii) şi productivitatea sursei.

Principalele sisteme de iradiere folosesc acceleratoarele de electroni sau surse izotopice. Fiecare dintre acestea prezintă avantaje care sunt contrabalansate de inconveniente de ordin economic sau procedural. De exemplu, acceleratoarele de electroni au avantajul folosirii continue sau discontinue, fără a afecta caracteristicile de iradiere (flux, doză debit) cerute de tehnologie. Pe de altă parte, construcţia unui accelerator de electroni reprezintă o investiţie cu un efort financiar deosebit. Pentru o sursă de radiaţii γ, de exemplu surse de ^{60}Co, investiţia nu este atât de costisitoare ca în cazul acceleratorilor, dar prezintă dezavantajul diminuării în timp a activităţii, deci a rentabilităţii.

ACCELERATOARE DE ELECTRONI

Procedeele radiochimice de transformare a compuşilor organici au debutat în jurul anului 1950, domeniul dezvoltându-se exponenţial prin construcţia unui număr foarte mare de acceleratoare de electroni. Ramurile industriale unde se utilizează tehnologiile de iradiere cu electroni acceleraţi sunt foarte diferite: reticularea polimerilor, vulcanizarea cauciucurilor, depolimerizarea celulozei, uscarea lacurilor şi a vopselelor pe suporturi de lemn, metal sau materiale plastice, sterilizarea unor accesorii medicale sau alimente, pasteurizarea unor produse alimentare, tratarea unor deşeuri solide sau a apelor reziduale, etc.

In principiu, un accelerator de electroni este alcătuit dintr-o sursă de electroni şi un sistem aferent de colimare, un con de baleiaj şi o bandă transportoare sau o masă-suport pe care se aşează materialul de iradiat (figura 3.1). Dacă ţinta este un cablu sau un produs sub formă de fire, atunci operaţia de iradiere nu mai necesită un astfel de purtător, iar expunerea se execută direct pe material.

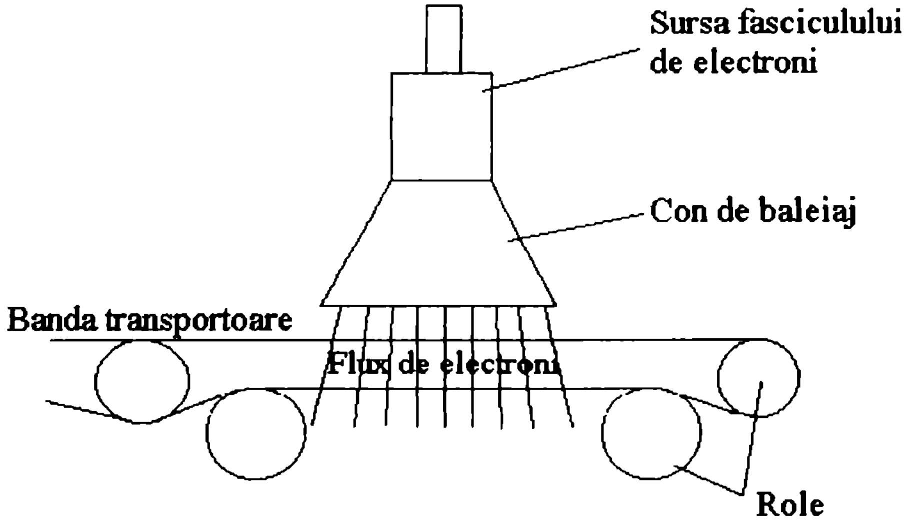


Figura 3.1. Schema funcţională a unui accelerator de electroni

Intensitatea efectelor induse de electronii acceleraţi în materialele condensate depinde atât de energia cinetică a fluxului de particule incidente, cât şi de compoziţia atomică a materialelor iradiate. Astfel, doza absorbită la o anumită adâncime depinde de aceasta. *Adâncimea de penetrare* este distanţa măsurată de la suprafaţă până unde energia transferată are aceeaşi valoare cu energia primită de straturile superficiale. Figura 3.2 prezintă variaţia adâncimii de penetrare a unui fascicul de electroni cu diferite energii incidente atunci când materialul are densitatea 1 g/cm^3.

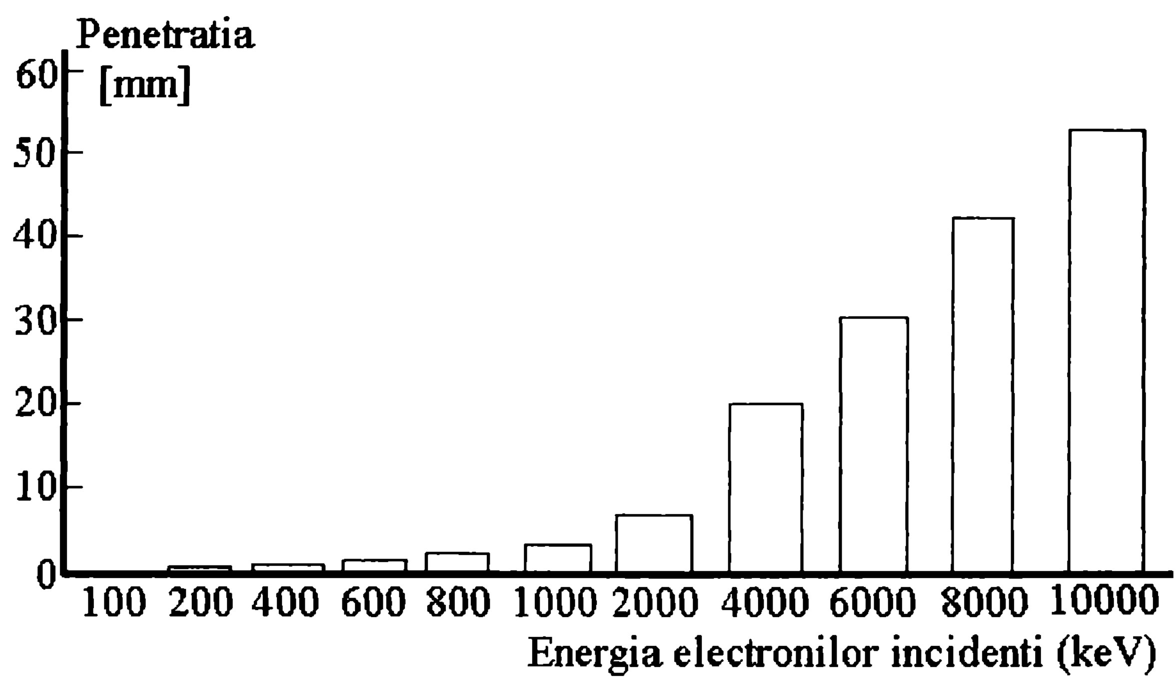


Figura 3.2 Adâncimea de pătrundere a electronilor de diferite energii incidente într-un material cu densitatea 1 g/cm^3.

In practică, adâncimea de penetrare este distanţa la care doza este egală cu cea de la suprafaţă. Pentru electronii cu energie cuprinsă între 1 şi 10 MeV această mărime se calculează după formula empirică:

$$d = \frac{0{,}4.E - 1}{\rho} \quad (3.1)$$

unde: d este adâncimea de penetrare exprimată în cm; E este energia electronilor incidenţi măsurată în MeV; ρ este densitatea medie a materialului exprimată în g/cm^3.

Dacă iradierea se realizează pe cele două feţe opuse ale substratului iradiat, atunci adâncimea de penetrare calculată cu relaţia (3.1) se multiplică cu un factor de 2,4. In figura 3.3 este reprezentată variaţia dozei absorbite pentru electroni cu energia de 4MeV, iar în figura 3.4 este prezentată dependenţa grosimii optime de iradiere în funcţie de energia electronilor pentru un material cu densitatea 1.

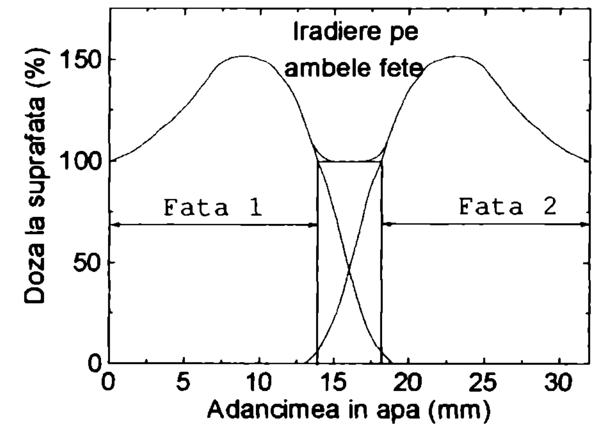


Figura 3.3. Variaţia dozei la suprafaţa unei probe din material cu densitatea 1g/cm^3 în cazul expunerii la un flux de electroni cu energia de 4 MeV

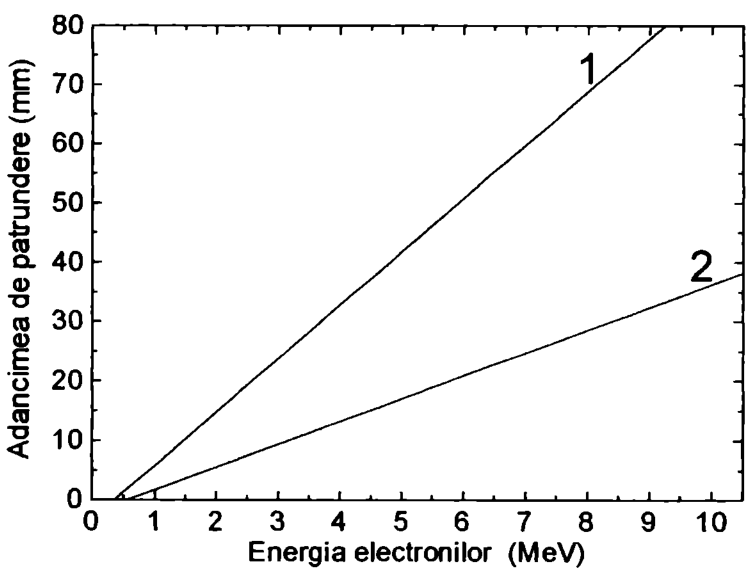


Figura 3.4. Grosimea optimă de iradiere în funcţie de energia electronilor pentru un material cu densitatea 1g/cm^3

Pentru a se obţine o penetrare mai mare a particulelor incidente, fasciculul de electroni se poate converti în fascicul de raze X care sunt capabile să penetreze materialele ca şi radiaţiile γ emise de ^{60}Co. In acest fel adâncimea optimă creşte cu 7% pentru o energie de intrare a electronilor acceleraţi de 4,5MeV şi cu 17% pentru energii de aproximativ 10MeV.

Din practica industrială s-a stabilit că în procesele care necesită o doză de 100 kGy cu iradiere pe ambele feţe pentru fiecare kW se pot procesa 10,8 kg material cu o eficienţă de 30%. Intr-o instalaţie care dezvoltă o putere de 25 kW se pot procesa în fiecare oră 270 kg produs, în timp ce la o putere de 150 kW sunt prelucrate 1,6 t/h.

Instalaţiile de iradiere cu electroni acceleraţi se compun din mai multe elemente: acceleratorul propriu zis, sistemul de transport al produselor, cel de protecţie, sistemul de ventilaţie, sistemul de securitate şi control.

Acceleratoarele de electroni, în diferitele lor variante, sunt instalaţii în care funcţionează un sistem de alimentare şi de obţinere a tensiunilor necesare accelerării, o sursă emiţătoare de electroni şi un sistem de baleiaj al electronilor acceleraţi. In cele ce urmează vor fi descrise câteva acceleratoare mai cunoscute.

Acceleratorul de electroni de tip LINEAC este utilizat în scopuri industriale, medicale sau de cercetare. Funcţionarea acestui tip de instalaţie de accelerare a electronilor se bazează pe generarea unui flux de electroni prin reglare şi modularea unui curent alternativ de alimentare a unui tub de microunde de putere. Pentru accelerarea electronilor se aplică o tensiune înaltă unui ghid de undă vidat (figura 3.5). Cu cât tubul-ghid de undă este mai lung cu atât energia electronilor furnizaţi este mai mare.

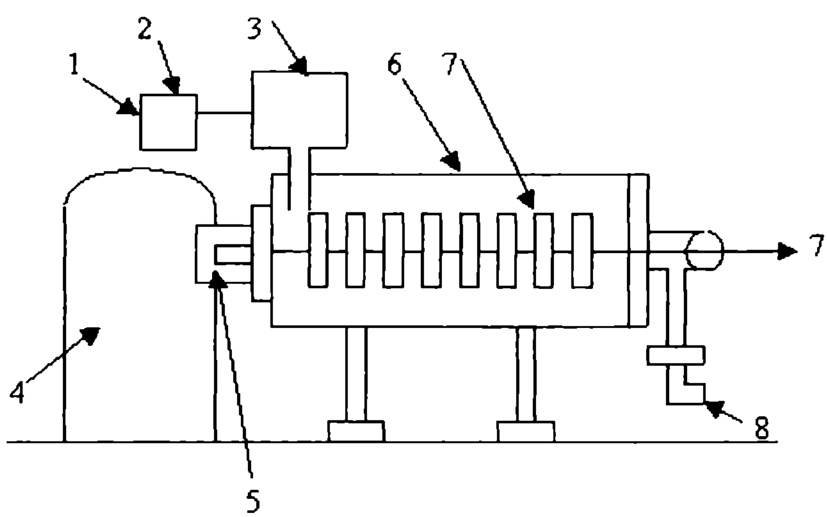


Figura 3.5. Structura unui accelerator linear (lineac).
(1) intrare curent alternativ; (2) modulator; (3) tub de microunde; (4) alimentarea sursei de electroni; (5) sursă de electroni, (6) ghid accelerator de undă; (7) fascicul de electroni; (8) pompă de vid.

Acceleratorul de tip Van der Graaff (figura 3.6) In această instalaţie tensiunea de accelerare este obţinută prin transportul sarcinilor către cupola izolată cu ajutorul unor curele speciale din cauciuc izoprenic. Rola din cupola acceleratorului constituie în acelaşi timp alternatorul de alimentare a circuitelor sursei de electroni. Aceste particule îşi măresc energia în tubul de accelerare vidat. Fasciculul accelerat de electroni este baleiat cu frecvenţa şi cu amplitudinea necesară.

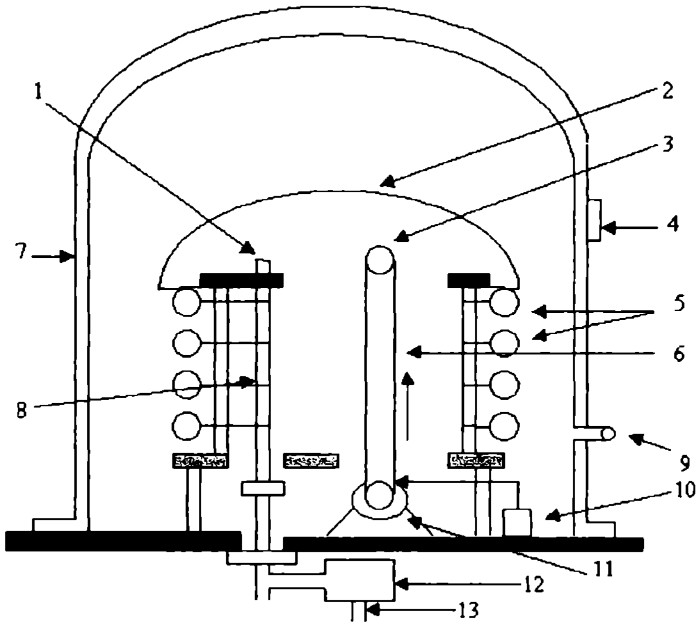


Fig. 3.6. Schema unui accelerator de tip van der Graaff
(1) sursă de electroni; (2) cupolă; (3) alternator; (4) voltmetru generator; (5) izolatoare cu inele de echipotenţial; (6) curea de încărcare; (7) tanc de presiune; (8) tub de accelerare; (9) robinet de presiune; (10) sursă de încărcare; (11) motor de antrenare a curelei; (12) pompă de vid; (13) fascicul de electroni.

Acceleratorul de electroni cu transformator rezonant este conceput special pentru scopuri industriale. Transformatorul constituit din mai multe etaje lucrează ca un tot unitar între bare izolatoare, excitarea fiind rezolvată cu o tensiune alternativă variabilă cu frecvenţa de 180Hz aplicată bobinei primare. Bobina finală alimentează circuitele sursei de electroni, restul bobinelor fiind conectate la electrozii tubului de accelerare. Electronii "pulsează" în tubul de accelerare prin câmpurile de focalizare ajungând în spaţiul de baleiere. Energia electrică de alimentare a transformatorului rezonant este obţinută de la un motor generator alcătuit din patru componente: un motor sincron de alimentare, un alternator de 180Hz, un excitator şi un generator de curent continuu.

Un acceleratorul de tip Dynamitron este construit în numeroase variante cu tensiuni de accelerare cuprinse între 0,3 şi 10 MV şi intensităţi ale fasciculelor de electroni de până la 100mA. Se compune din tancul de presiune, oscilatorul de radiofrecvenţă, sisteme de baleiaj şi de control.

Circuitul rezonant cuprinde o bobină (transformatorul de radiofrecvenţă) şi un condensator (electrozi de radiofrecvenţă şi inele-coronă din jurul coloanei de redresare).

Atunci când se aplică o tensiune de radiofrecvenţă primarului transformatorului, în secundarul acestuia apare o tensiune înaltă de radiofrecvenţă aplicată electrozilor. Alimentarea în paralel a redresoarelor conectate în serie conduce, prin însumare, la apariţia tensiunii de accelerare. Mărimea acesteia determină numărul modulelor de redresare. Tubul de accelerare vidat este constituit din dinode de oţel inoxidabil intercalate cu izolatoare de sticlă. Dinodele sunt conectate prin intermediul unor rezistoare care asigură uniformitatea câmpului de-a lungul tubului de accelerare.

Benzile transportoare asigură trecerea produselor sub conul de iradiere. Materialele din care sunt confecţionare aceste sisteme de transport trebuie să fie rezistente la doze mari de iradiere, în condiţiile unor concentraţii mari de ozon.

Produsele care pot fi manipulate pe aceste mijloace de vehiculare sunt diverse: fire, benzi sau tuburi; piese presate sau ambalaje; lichide sau pulberi. Expunerea trebuie să răspundă cerinţelor tehnologice de doză. In acest scop, sunt posibile treceri multiple prin zona de iradiere aşa cum se arată în figura 3.7. Numărul de treceri şi durata parcurgerii fasciculului de iradiere sunt determinate de valoarea dozei totale şi, implicit, de doza debit.

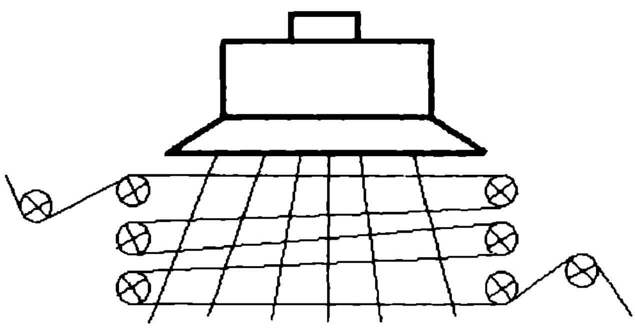


Fig. 3.7. Procesarea filmelor subţiri prin treceri multiple prin faţa conului de iradiere

Există în exploatare sisteme de iradiere cu două acceleratoare care funcţionează simultan. Utilizarea eficientă a fluxurilor de electroni acceleraţi face posibilă iradierea pe toate cele patru părţi ale produsului mărind în mod substanţial grosimea produselor procesate.

Pentru materialele omogene, doza absorbită creşte cu adâncimea de penetrare pe o lungime echivalentă cu parcursul mediu al electronilor şi descreşte până aproape de anulare în apropierea sfârşitului parcursului. In acelaşi timp, datorită generării radiaţiilor X, dozele de expunere se măresc corespunzător. In tehnologia iradierii cu electroni acceleraţi se folosesc mai multe noţiuni de parcurs, în care energia incidentă, E, se exprimă în MeV, iar parcursul se exprimă în g/cm^2:

parcursul optim, L (optim), definit ca grosimea materialului pentru care doza de ieşire este egală cu doza de intrare. El se calculează după formula:

$$L\ (optim) = 0{,}404\ E - 0{,}161 \qquad (3.2)$$

semiparcursul L (50), definit ca distanţa de penetrare până la care doza locală este jumătate din doza maximă. El se obţine după formula:

$$L\ (50) = 0{,}435\ E - 0{,}152 \qquad (3.3)$$

semiparcursul L (50e), definit ca distanţa la care doza locală este jumătate din doza de intrare. El se obţine după formula:

$$L\ (50e) = 0{,}458\ E - 0{,}152 \qquad (3.4)$$

parcursul practic, ***L(p)***, reprezintă distanţa până la care tangenta la curba descendentă a funcţiei doză D=f(E), unde E este energia electronilor incidenţi, dusă în punctul de inflexiune, intersectează fondul de radiaţii X, adică coordonata unde suma dintre energiile cedate de electronii din fasciculul incident şi de radiaţiile X egalează doza la intrarea fluxului de electroni acceleraţi. Acesta se calculează după formula:

$$L(p) = 0{,}510\ E - 0{,}145 \qquad (3.5)$$

In tabelul 3.1. sunt prezentate valorile acestor parametri obţinuţi pentru polietilenă, iar în anexa 4 se dau curbele care reprezintă funcţiile dozei de iradiere la diferite adâncimi în material în funcţie de energia electronilor primari.

Tabelul 3.1. Parcursurile electronilor acceleraţi în polietilenă

Energia (MeV)	Parcursuri* (g/cm^2)			
	L(optim)	L(50)	L(50e)	L(p)
0,40	0,0000	0,0538	0,0538	0,0828
0,60	0,0750	0,1258	0,1288	0,1688
0,80	0,1608	0,2018	0,2138	0,2618
1,00	0,2428	0,2818	0,3018	0,3578
1,50	0,4488	0,4858	0,5288	0,6096
2,00	0,6518	0,6988	0,7538	0,8608
3,00	1,0538	1,1278	1,20088	1,3730
5,00	1,8592	2,0002	2,1312	2,4050
7,50	2,8538	3,1338	3,2838	3,6815
10,00	3,8842	4,2042	4,4292	4,9545

Parcursul, L = grosime x densitate

In procesarea prin iradiere cu fascicule de electroni accelerați doza absorbită de materiale (energia absorbită/unitatea de masă) este proporțională cu puterea fluxului de electroni conform expresiei:

$$D(medie) = F(p).P.t / m \qquad (3.6)$$

unde: D(medie) este doza primită de material, exprimată în kGy, P este puterea de emisie, exprimată în kW, t este timpul de iradiere în secunde, iar m este masa totală (kg) prelucrată în intervalul de timp t. Astfel, viteza masică de procesare exprimată în kg/s se poate obține din ecuația:

$$m/t = F(p).P / D(medie) \qquad (3.7)$$

Funcția F(p) este, de fapt, rezultanta unui produs:

$$F(p) = F(i).F(e) \qquad (3.8)$$

unde: F(i) este fracția din curentul fluxului emis care ajunge la suprafața materialului, iar F(e) este fracția din puterea fluxului incident care este absorbită în mod real de material, deoarece o parte din puterea inițială se pierde prin emisie de radiații de frânare, la împrăștiere sau în timpul penetrării materialului și prin emisii de radiații X.

Protecția contra radiațiilor reprezintă ecranarea din jurul echipamentului de procesare necesară reducerii nivelului de doză în afara zonei de lucru sub limita admisă.

Fluxul de iradiere are două componente: radiația primară, adică fluxul electronilor accelerați și radiația secundară, fotonii razelor X rezultați în urma ciocnirii electronilor cu nucleele atomilor existenți în materialul procesat. Electronii accelerați, deși formează fascicule de intensitate mare, parcursul lor este relativ mic; radiațiile X au o intensitate mai redusă, dar, în schimb, prezintă o penetrație mult mai mare. In consecință, proiectarea grosimii protecției trebuie să țină seama de fluxul total de radiații și de energia maximă.

Sistemul de ventilație reprezintă echipamentul care asigură extragerea ozonului din zona de lucru pentru a se obține o valoare a concentrației sale sub limita maximă admisibilă. Aceasta presupune eliminarea unui volum de aer proporțional cu concentrația O_3 și cu volumul zonei de iradiere și înlocuirea lui cu aer proaspăt. Pentru evitarea poluării atmosferei curentul de evacuare este diluat până la limita admisă de norme.

Volumul de ozon generat în timpul iradierii poate fi micșorat prin minimalizarea distanței dintre fereastra acceleratorului și produsul expus. Dacă produsul reacționează cu ozonul, de exemplu polimerii cu un conținut ridicat de legături multiple, este recomandată plasarea unei hote în imediata vecinătate a conului de iradiere. Pentru protejarea personalului care exploatează instalația de iradiere este permisă intrarea în zona conului de iradiere sau a ariilor aferente când condițiile de mediu sunt conforme cu reglementările în vigoare.

Sistemele de securitate şi de control

In vederea exploatării în condiţii de securitate a instalaţiilor de iradiere cu electroni acceleraţi este necesar să existe circuite de autoblocare, o supraveghere permanentă a zonei de iradiere la pornire şi în timpul iradierii. Controlul operaţiei de iradiere, realizat prin folosirea unei console, trebuie să indice parametrii optimi de iradiere, respectarea normelor de securitate şi de protecţie, precum şi semnalarea greşelilor de manipulare/operare.

Controlul eficient al procesului şi al procedurii de iradiere este asigurat prin plasarea de senzori specifici în diferite zone ale ansamblului de procesare ale căror semnale sunt colectate şi vizualizate pe consola acceleratorului.

INSTALAŢII DE IRADIERE CU SURSE IZOTOPICE

Radiaţiile γ reprezintă o sursă de energie care poate fi valorificată în cazul obiectelor cu grosimi mari datorită puterii lor de penetrare. Instalaţiile de iradiere cu surse γ folosesc procesele de dezintegrare ale ^{60}Co sau ^{137}Cs, iar cele cu surse β sunt dotate cu emiţători de ^{90}Sr. Schemele de dezintegrare şi perioadele lor de înjumătăţire sunt date în figura 3.8.

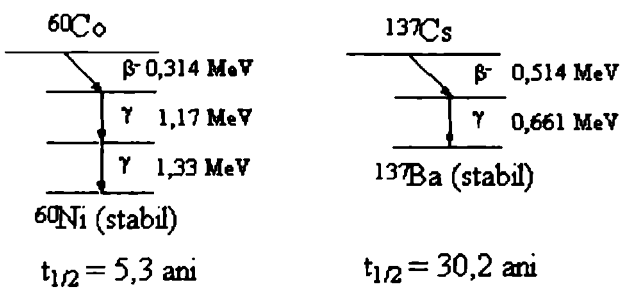


Fig. 3.8. Schemele de dezintegrare şi perioadele lor de înjumătăţire ale câtorva izotopi folosiţi ca surse industriale

Construcţia unui sistem de iradiere dotat cu surse izotopice impune respectarea câtorva cerinţe de bază:

- realizarea unei repartiţii a surselor în camera de iradiere astfel încât să se obţină un coeficient maxim de utilizare şi o omogenitate cât mai bună a câmpului de radiaţie;
- realizarea unei protecţii eficiente la radiaţii pentru prevenirea accidentelor;
- asigurarea unui acces în camera de iradiere în vederea executării lucrărilor de întreţinere precum şi în spaţiul de depozitare a surselor pentru înlocuirea lor.

In instalaţii industriale care folosesc surse izotopice materialul radioactiv se înglobează, în cele mai multe cazuri, în pastile a căror activitate specifică este dependentă de concentraţia

emiţătorului. In consecinţă, numărul de pastile utilizat în realizarea sursei va determina activitatea sa totală şi deci, doza debit, timpul de iradiere şi grosimea protecţiei contra radiaţiilor.

Cele mai multe instalaţii în care se execută iradierile γ sunt folosite pentru sterilizări medicale sau pentru conservarea alimentelor. In domeniul polimerilor, radioprocesarea cu radiaţii γ, în special in instalaţii echipate cu surse de ^{60}Co, este rezultatul transformărilor chimice iniţiate de radicalii liberi. In acest fel se pot realiza polimerizarea etilenei sau copolimerizări prin grefare. Procedeul radiochimic poate fi aplicat cu succes la obţinerea copolimerului polietilenă-butadienă, grefarea stirenului pe polietilenă, grefarea acrilonitrilului pe policlorură de vinil, grefarea acidului acrilic pe fibre de polietilentereftalat, obţinerea de materiale compozite lemn-material plastic sau beton-polimer, întărirea răşinilor poliesterice, etc.

Iradierile efectuate în scopul sterilizării obiectelor de uz medical sunt practicate la doze mici, rareori depăşind doza de 100-150kGy. Materialele polimerice care se pretează radiosterilizării sunt polietilena (PE), polipropilena (PP), polistirenul (PS), policlorura de vinil (PVC), polistiren-acrilonitrilul (SAN), acrilonitril-butadienstirenul (ABS), materiale celulozice, fluoroplaste, acrilaţi. Avantajul major al acestui tip de tratament constă în penetrarea omogenă a materialelor supuse iradierii ceea ce este greu de obţinut în procedeele cu oxid de etilenă. In plus, absenţa deşeurilor sau consumurile energetice reduse fac din metodele de sterilizare cu radiaţii ionizante alternative atractive la tratamentele clasice menţionate.

Totuşi, un inconvenient major al acestui tip de sterilizare în cazul polipropilenei sau a policlorurii de vinil, atunci când el nu este corect aplicat, este inducerea unui efect de degradare în materialul iradiat concretizat prin decolorare şi deprecierea proprietăţilor mecanice. Apariţia fragilizării este o consecinţă a schimbării greutăţii moleculare a compusului antrenând şi o îmbătrânire prematură a produselor.

SISTEME DOZIMETRICE

Schimbările structurale induse de radiaţiile de mare energie sunt produse în urma absorbţiei unei anumite cantităţi de energie. Necesitatea corelării nivelul modificărilor fizice şi chimice cu transferul energetic de la fasciculul care traversează materialul iradiat a condus la folosirea unor sisteme dozimetrice diverse.

Exactitatea măsurătorilor de doză impun ca dozimetrele să prezinte anumite trăsături:

- *reproductibilitate*, în sensul obţinerii aceloraşi valori pentru sisteme iradiate în aceleaşi condiţii; efectul obţinut prin iradiere trebuie să fie proporţional cu cantitatea de energie primită; schimbarea produsă trebuie să fie ireversibilă;

- *sensibilitate*, în sensul decelării unor diferenţe cât mai mici între două măsurători similare realizate cu două tipuri diferite de radiaţii adică să nu depindă de natura sau de energia radiaţiei;
- *robusteţe*, în sensul păstrării caracteristicilor fizice sau geometrice, iar fenomenul să se producă cu un randament mare;
- *independenţă*, în sensul posibilităţii de folosire în orice zonă de expunere cu sau fără probe de testat.

Dozimetria radiaţiilor este necesară în trei situaţii generale:

(a) achiziţionarea unei instalaţii noi de iradiere pentru care trebuie cunoscute cu exactitate doza debit şi doza totală absorbită. In cazul folosirii acestei instalaţii pentru procesarea polimerilor, uniformitatea câmpului de radiaţii este un factor determinant al respectării tehnologiei de iradiere.

(b) cunoaşterea distribuţiei dozei conduce la evaluarea corectă a timpului de expunere pentru a se obţine efectul dorit.

(c) evaluarea efectelor induse trebuie interpretate în mod corect în interdependenţă cu energia primită în cursul radiolizei.

Tehnicile dozimetrice se pot realiza folosindu-se metode de măsură absolute sau relative.

Metode dozimetrice absolute

Calorimetria

Radiaţiile de mare energie care traversează un material vor ceda parţial sau total energia lor care este transformată în căldură. Pentru acest gen de determinări se face presupunerea că sistemul iradiat lucrează în regim adiabatic, astfel încât să se asigure absenţa pierderilor termice.

Un calorimetru asigură determinarea temperaturii atinse după o anumită expunere în timpul căreia absorbantul primeşte energia E. Pentru o masă m, raportul E/m reprezintă doza primită, deci:

$$\Delta T = \frac{E}{mc} = \frac{D}{c} \qquad (3.9)$$

unde ΔT reprezintă variaţia de temperatură a materialului iradiat (K), D este doza absorbită ($J.kg^{-1}$), iar c este căldura specifică a materialului testat ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

In figura (3.9) este prezentată o secţiune transversală printr-un calorimetru folosit drept dozimetru. Absorbantul poate fi grafit sau apă în care radiaţia transferă energie, iar acesta îşi măreşte temperatura. In tabelul 3.2 sunt date valorile creşterilor de temperatură, calculate folosind expresia (3.9) ce se obţin la iradierea diferitelor materiale polimerice cu electroni acceleraţi.

In condiţii ideale, atunci când pierderile de căldură în exterior sunt nule iar doza are o distribuţie uniformă, viteza de creştere a temperaturii este descrisă de relaţia (3.10):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{c}.\frac{dD}{dt} \qquad (3.10)$$

Temperatura absorbantului se măsoară cu ajutorul unui termistor, deoarece acest tip de detector are o masă suficient de mică şi un coeficient de temperatură al rezistenţei foarte convenabil. Produsul c(dT/dt) necesar în evaluarea dozei se poate determina folosindu-se un element de încălzire în absorbant. Pe baza efectului termic al curentului electric etalonarea calorimetrului se realizează independent de acţiunea radiaţiilor făcând posibilă calcularea dozei după formula (3.11):

$$c.\frac{dT_e}{dt}=\frac{I^2.R}{m} \qquad (3.11)$$

unde I este intensitatea curentului folosit pentru încălzire în timpul etalonării (A), R este rezistenţa electrică a încălzitorului (Ω), T_e este temperatura mantalei încălzită electric (^0C), iar celelalte mărimi fiind definite pentru relaţia (3.10).

Tabelul 3.2. Creşteri de temperatură la iradierea cu electroni acceleraţi a unor polimeri

Polimer	Căldura specifică ($J.g^{-1}.K^{-1}$)	Creşterea de temperatură ($K.kGy^{-1}$)
Nylon 6	1,67	0,60
Nylon 6,6	1,67	0,60
Policarbonat	1,26	0,79
Polietilenă	2,30	0,43
Polimetilmetacrilat	2,09	0,48
Polipropilenă	1,92	0,52
Polistiren	1,34	1,75
Politetrafluoretilenă	1,05	0,95
Policlorură de vinil	1,34	0,75

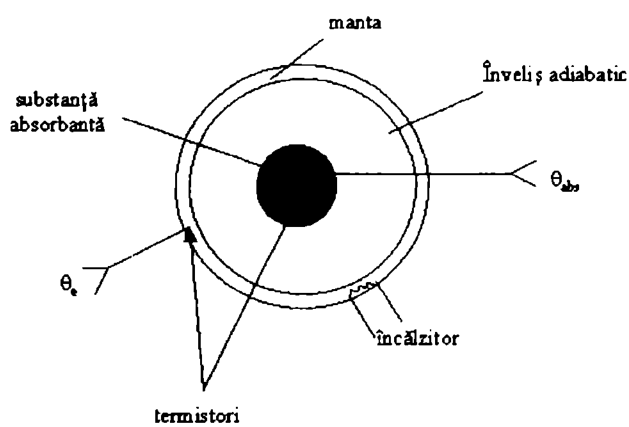


Figura 3.9. Secţiune transversală printr-un calorimetru adiabatic folosit ca dozimetru absolut

Calorimetrele sunt folosite ca instrumente de referinţă într-un domeniu larg de doză. Pentru studiul efectelor radioinduse în polimeri, domeniul optim de doză absorbită este de la 3 la 50 kGy.. Se pot da două exemple de determinare calorimetrică a dozei: polimetilmetacrilatul care are o căldură specifică c = 1500J.kg^{-1}.K^{-1} îşi măreşte temperatura cu 67K atunci când primeşte o energie corespunzătoare unei doze de 100kGy; polistirenul (c = 1300J.kg^{-1}.K^{-1}) îşi modifică temperatura cu 77K pentru aceeaşi doză de 100kGy.

Se poate observa că determinarea calorimetrică a dozei nu este influenţată de spectrul energetic al radiaţiei folosite.

Dozimetria cu camera de ionizare

Această metodă folosită în mod curent pentru determinarea dozei în sisteme gazoase constă în colectarea ionilor pozitivi şi a electronilor apăruţi în urma interacţiunii radiaţiei cu materialul dintre electrozi. Câmpul electric aplicat în acest spaţiu este rezultatul diferenţei de potenţial dintre armături, V, aflate la o distanţă d una de cealaltă.

Mişcarea purtătorilor de sarcină şi descărcarea lor pe electrozi determină un curent electric măsurabil. In figura 3.10 este prezentat regimul de variaţie a intensităţii curentului în funcţie de intensitatea câmpului pentru două doze absorbite. In primul domeniu de intensitate a câmpului elec-

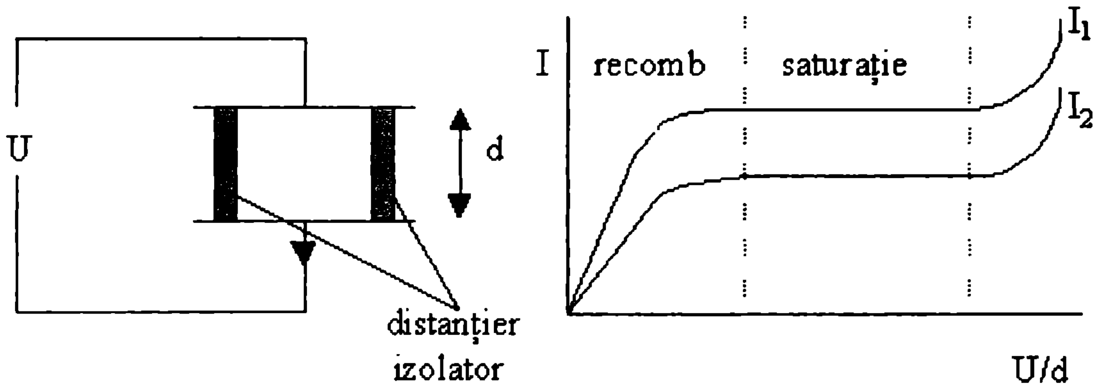


Figura 3.10. Schema unei camere de ionizare şi variaţia curentului obţinut într-o cameră de ionizare pentru două doze totale diferite

tric, U/d, curentul creşte până se atinge valoarea de saturaţie. Cu cât doza este mai mică cu atât curentul obţinut este mai mic. Pentru câmpuri cu intensitate mică purtătorii de sarcină nu sunt acceleraţi suficient pentru a se descărca rapid, astfel încât probabilitatea de recombinare a entităţilor cu sarcini opuse este mai mare. In felul acesta valoarea curentului măsurat se diminuează. Recombinarea poate avea loc între particulele aceluiaşi ciorchine sau între sarcini aparţinând ciorchinilor vecini. Pe de altă parte, intensitatea câmpului nu poate fi mărită oricât în scopul colectării unei cantităţi foarte mari de sarcini. In această situaţie ionizarea secundară a dielectricului

dintre armături se va suprapune peste ionizarea produsă de radiații, iar curentul va depăși valoarea de saturație fără ca radiațiile să aibă vreun aport.

Pentru determinarea dozei debit se poate folosi relația (3.12):

$$\frac{dD}{dt} = W.J \qquad (3.12)$$

unde $\frac{dD}{dt}$ este doza debit

W este energia cheltuită pentru formarea unei perechi de ioni,

J este numărul de perechi de ioni produse în unitatea de masă într-o secundă. El se poate calcula direct din valoarea sarcinii electrice corespunzătoare curentului de saturație și din ecuația de stare a gazului cunoscându-se presiunea, temperatura și volumul gazului.

Metode dozimetrice relative

In scopul determinării dozelor de iradiere într-un domeniu larg de valori și considerând marea diversitate a materialelor supuse iradierii au fost propuse un număr foarte mare de sisteme dozimetrice relative. Ele au fost concepute pe baza efectelor macroscopice măsurabile pe căi fizice sau chimice.

Dozimetria chimică se bazează pe reacții chimice bine definite care au loc datorită transferului de energie către substratul iradiat. Au fost inventate dozimetre în toate cele trei stări de agregare.

Sistemele dozimetrice gazoase sunt deosebit de utile în caracterizarea proceselor de polimerizare a hidrocarburilor gazoase (dozimetrul cu etilenă), în decelarea unor doze relativ mici (dozimetrul cu acetilenă) datorită sensibilității acestei hidrocarburi inferioare la acțiunea radiațiilor ionizante sau în evaluarea aportului energetic în reacțiile de sinteză anorganică, de exemplu fabricarea acidului azotic sau clorhidric (dozimetrul cu oxid azotos).

Sistemele dozimetrice lichide au o aplicabilitate foarte largă datorită mecanismelor de radioliză bine cunoscute și a valorilor randamentelor radiochimice exact precizate în funcție de compoziția lor chimică. Cele mai frecvent folosite sunt dozimetrul cu sulfat feros (dozimetrul Fricke) sau cu sulfat ceric, dozimetrul cu acid oxalic, etc. Aceste sisteme dozimetrice sunt ușor de preparat și satisfac cerințele tehnologiilor care utilizează medii condensate. In plus, sistemele lichide permit introducerea lor în incinte cu dimensiuni dintre cele mai diferite răspunzând celor mai variate aplicații (industria chimică, reactori nuclear - energetici, radiobiologie, medicină nucleară,). Aceste tipuri de dozimetre au marele avantaj că se pot prepara foarte simplu, iar determinarea modificărilor chimice se face cu destulă ușurință.

In clasa dozimetrelor solide sunt incluse și materialele polimerice în care schimbarea culorii poate fi evaluată cantitativ prin metode optice. Aceste sisteme trebuie să îndeplinească următoarele

cerinţe:

- relaţia dintre doză şi variaţia densităţii optice să fie liniară (pe cât posibil) şi independentă de doza debit;
- densitatea optică trebuie să fie reproductibilă şi stabilă în timp după terminarea iradierii;
- variaţia măsurabilă să fie independentă de factori externi ca de exemplu: temperatura sau lumina;
- schimbările induse în materialul polimeric să fie independente de natura radiaţiei într-un domeniu larg de energie.

Dozimetrul cu sulfat feros

Reacţia de oxidare care conduce la transformarea ionului Fe^{2+} în Fe^{3+} stă la baza determinării dozei de iradiere cu sulfat feros în domeniul 10-400 kGy la o doză debit inferioară valorii de 10^2 kGy/s. Speciile intermediare rezultate din radioliza apei reacţionează cu ionii feroşi existenţi în soluţia de H_2SO_4 0,8 N:

$$Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \longrightarrow Fe^{3+} + HO^-$$
$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^{\bullet}$$
$$Fe^{2+} + H^{\bullet} \longrightarrow Fe^{3+} + 1/2\, H_2$$

Deci, randamentul radiochimic global al ionilor ferici este:

$$G(Fe^{3+}) = G_{OH} + 2.G_{H_2O_2} + G_{red} = 8{,}2 ioni/100eV \qquad (3.13)$$

In urma determinărilor absorbanţelor pentru soluţia finală, A_f, cât şi pentru soluţia iniţială, A_i, se pot calcula dozele de iradiere. Astfel, conform definiţiei randamentului radiochimic:

$$D\left(\frac{eV}{g}\right) = \frac{100.n_{even/g}}{G} \quad \text{sau} \quad D(Gy) = D\left(\frac{J}{kg}\right) = \frac{100.n_{even/g}}{G}.\frac{1{,}6.10^{-19}}{1000}$$

Din legea Lambert-Beer (A = ε.l.c, unde A este absorbanţa citită, ε este coeficientul molar de extincţie, l este lungimea statului absorbant, iar c este concentraţia soluţiei) folosită în măsurătorile spectroscopice se poate afla concentraţia soluţiilor iniţială şi finală, precum şi numărul de ioni frici formaţi în urma procesului de radioliză a soluţiei de sulfat feros. Astfel, dacă

$$c = \frac{A}{\varepsilon.\ell}, \text{ exprimată în mol/l sau } c = \frac{A}{\varepsilon.\ell}.N_A \text{ exprimată în molec/l}$$

Această ultimă expresie poare fi convertită în număr de ioni Fe^{3+} (n_{even}) cu ajutorul densităţii:

$$c = \frac{A}{\varepsilon.\ell.\rho} N_A \text{ exprimată în molecule/g}$$

Prin urmare,

$$D(kGy)=\frac{1{,}6.10^{-19}.100.6{,}023.10^{26}}{15{,}6.1000.2174}.\frac{A_f-A_i}{\ell}=2{,}84.10^{2}.\frac{A_f-A_i}{\ell} \qquad (3.14)$$

unde $N_A = 6{,}023.10^{26}$ molecule/kmol, 15,6 este valoarea randamentului radiochimic al Fe^{3+} din soluţia dozimetrică folosită, coeficientul molar de extincţie al Fe^{3+} este 2174 $mol^{-1}.cm^{-1}$ la lungimea de undă de 3020-3050 Å considerându-se densitatea soluţiei 1 $g.cm^{-3}$. In formula (3.14) lungimea statului de soluţie se exprimă în cm.

Dozimetru cu sulfat ceric

Reducerea ionilor de ceriu din starea de valenţă 4+ la Ce^{3+} reprezintă procesul pe care se bazează acest sistem dozimetric. Faţă de sistemul standard cu sulfat feros, dozimetrul cu sulfat ceric prezintă două avantaje:

- independenţa faţă de prezenţa sau de absenţa oxigenului,
- posibilitatea efectuării de evaluări de doză în domenii de valori depăşind 10^6 kGy.

Determinările spectrale la lungimea de undă de 3200 Å, cu o valoare a coeficientului de extincţie de 5565 $mol^{-1}.cm^{-1}$, permit cunoaşterea valorilor de absorbanţă pentru cele două soluţii, iniţială (neiradiată) şi finală.

Analog dozimetrului Fricke, pentru determinarea dozei de iradiere se porneşte de la reacţiile chimice care au loc în timpul radiolizei soluţiilor de sulfat ceric şi de la valoarea randamentului radiochimic de formare a ceriului trivalent:

$$G(Ce^{3+}) = G_H + 2.G_{H_2O_2} - G_{OH} = 2{,}3 ioni/100eV \qquad (3.15)$$

Existenţa altor tipuri de dozimetre chimice, ca de exemplu soluţii apoase de acid oxalic, de acid benzoic sau de benzoat de calciu, de acid formic sau de formiat de sodiu, coloranţi, benzen, etc. permite stabilirea dozelor de iradiere, doza totală sau doza debit, în cele mai diverse condiţii.

Sistemele dozimetrice solide constituie modalităţi prin care modificările induse în urma expunerii lor la radiaţii de mare energie sunt corelate cu schimbarea culorii. Polimerii pot fi folosiţi ca dozimetre în domeniul dozelor relativ mari (10^2-10^6 Gy).

Policlorura de vinil se foloseşte sub formă de plăci sau de folii. Mecanismul procesului de colorare se bazează pe procesul de dehidroclorurare a polimerului în urma transferului energetic de la radiaţiile incidente şi formarea de legături duble:

$$-CHCl-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl-CH_2-$$
$$\downarrow -\,n\,HCl$$
$$-CH=CH_2-CH=CH_2-CH=CH_2-$$

Este foarte posibil ca odată iniţiat acest proces de degradare prin dehidroclorurare, el să se propage printr-o reacţie în lanţ, iar rezultatul să fie apariţia unor legături conjugate, ceea ce reprezintă o configuraţie cromoforă. La început, culoarea plăcii este verzuie, apoi ea devine maro-roşcat, iar la doze foarte mari culoarea virează spre un maro intens. Developarea plăcilor dozimetrice de policlorură de vinil se execută prin încălzire timp de 1h la 50^0C sau într-un interval de 5-10 minute la 80^0C. După developarea plăcilor înregistratoare de doză, se citeşte absorbanţa la lungimea de undă de 3960 Å.

Alegerea materialului pentru prepararea dozimetrelor de PVC trebuie să ţină cont de uniformitatea materialului şi de proprietăţile sale optice. Pentru evaluarea dozelor cu acest tip de material plastic este indicat să se ridice o curbă de calibrare pentru fiecare lot în raport cu determinări efectuate cu dozimetrul Fricke. Astfel se elimină erorile care apar datorită diferenţelor care provin din regimul de fabricaţie al polimerului. Calibrarea trebuie realizată cu acelaşi tip de radiaţii, deoarece efectele induse de radiaţiile γ ale ^{60}Co şi cele produse de electronii acceleraţi sunt diferite în cele două sisteme dozimetrice. In figura (3.11) este prezentată o curbă de calibrare a plăcilor de PVC de grosime 0,4 mm, iradierea fiind realizată la o sursă de ^{60}Co.

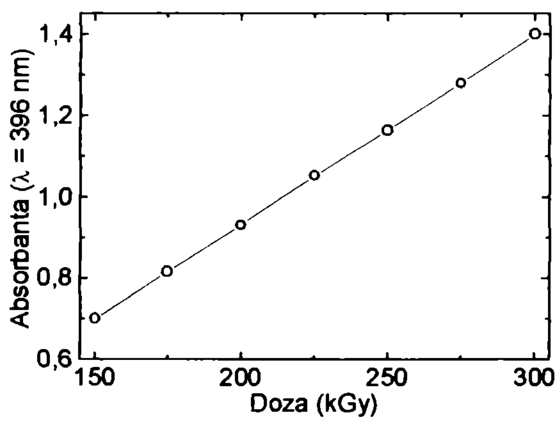


Figura 3.11. Curbă de calibrare pentru plăci de PVC de grosime 0,4 mm trasată după efectuarea expunerilor la o sursă de ^{60}Co.

Polimetilmetacrilatul (Perspex) expus radiaţiilor de mare energie suferă modificări structurale care se traduc prin creşterea absorbanţei în ultraviolet. Din punct de vedere comercial, PMMA se prezintă sub diferite reţete de fabricaţie, astfel încât concentraţiile de adaosuri (iniţiatori de polimerizare, plastifianţi, monomeri reziduali, etc.) influenţează în mod decisiv comportamentul polimerului la iradiere. In felul acesta, nu se poate asigura o reproductibilitate a măsurătorilor de la un producător la altul. Din acest motiv, sunt produse dozimetre din polimetilmetacrilat cu proprietăţi speciale, bine definite, de exemplu, marca PERSPEX.

Măsurătorile optice pe dozimetrul din PMMA se realizează în regiunea spectrală caracteristică absorbţiei maxime pentru polimetilmetacrilat (2600-3450 Å). Calibrarea se poate face cu sisteme

dozimetrice standard. Pentru un film de Perspex preparat special pentru măsurători dozimetrice în câmp de radiaţii ionizante, calcularea dozei se poate face analog procedeului descris pentru dozimetrul Fricke folosind relaţia (3.16):

$$D(kGy) = 3{,}48.\frac{A}{l}.10^{-2} \qquad (3.16)$$

iar curbele de calibrare sunt prezentate în figura (3.12).

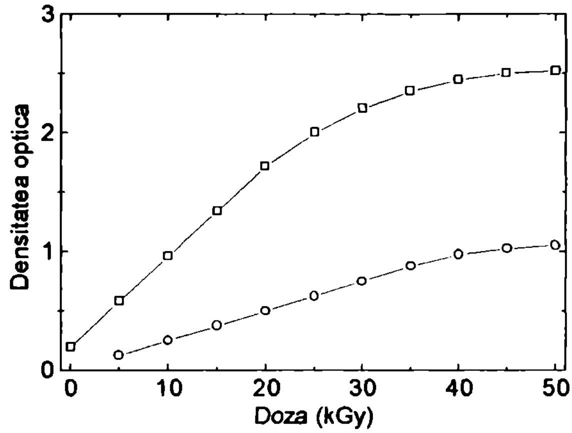


Figura 3.12. Curbe de calibrare dozimetrică pentru Perspex HX.
Grosimi de filme: (□) 3 mm; (○) 1 mm.

Polistirenul prezintă calităţi dozimetrice similare cu ale polimetilmetacrilatului. Absorbanţa polimerului neiradiat prezintă un maxim în regiunea ultravioletă sub 2800 Å. Ca rezultat al iradierii polistirenului el devine mult mai transparent în domeniul spectral ultraviolet, iar absorbanţa maximă se mută spre lungimi de undă mai mari.

Variaţia absorbanţei polistirenului cu doza de iradiere la 5200 Å este redată în figura (3.13), iar schimbarea valorilor de absorbanţă a materialului iradiat se produce într-un domeniu larg de lungimi de undă (3100-5000 Å, figura 3.14).

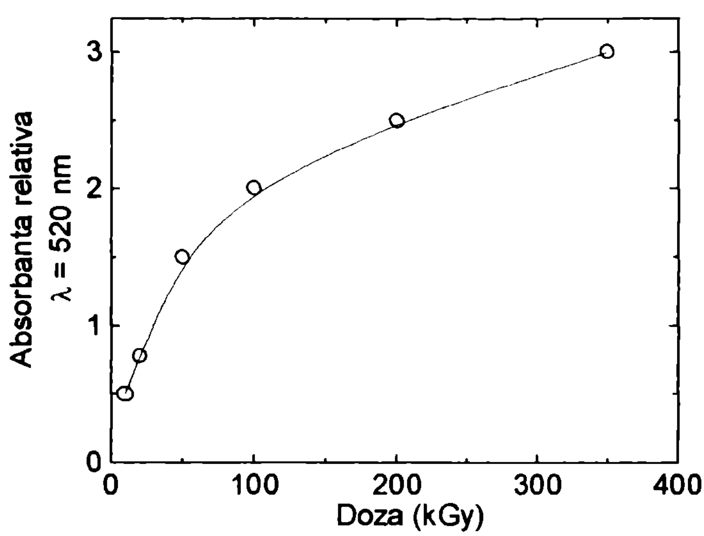


Figura 3.13. Variaţia absorbanţei unei folii de polistiren cu doza de iradiere.

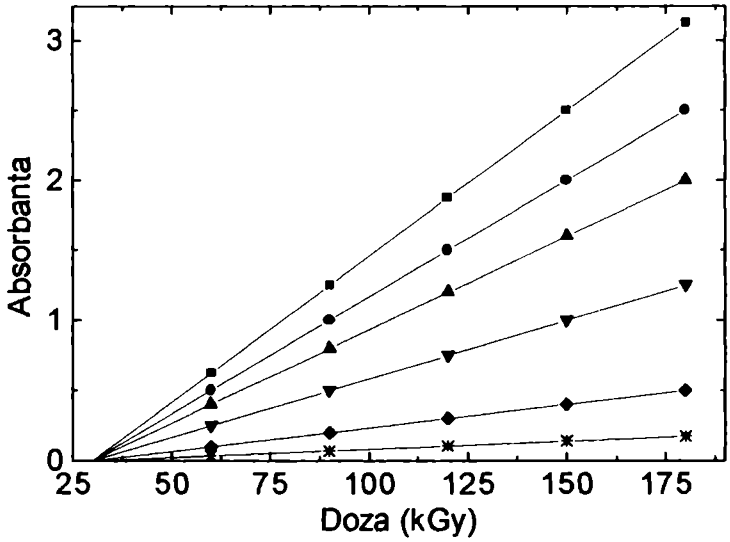


Figura 3.14. Dependenţa absorbanţei unei folii de polistiren iradiată în urma determinărilor spectrale realizate la diferite lungimi de undă.

Polietilena este un material polimeric des utilizat în dozimetria radiaţiilor ionizante. Variaţia culorii sale ca urmare a acţiunii radiaţiilor ionizante se bazează pe formarea de legături duble, proces simultan cu formarea şi degajarea unei cantităţi corespunzătoare de hidrogen. Ca urmare a colectării hidrogenului gazos se poate măsura presiunea acestuia. Această valoare fizică se poate converti uşor în masă de gaz şi, deci, în doză de iradiere.

Capitolul IV

REACȚII INDUSE DE RADIAȚII IONIZANTE ÎN HIDROCARBURI

Hidrocarburile sunt molecule simple care pot fi folosite drept compuşi de referinţă în studiul efectelor radiaţiilor ionizante asupra polimerilor. Comportarea substanţelor organice se bazează pe diferenţele care există în energiile de legătură care caracterizează părţile constitutive ale moleculelor polimerilor. Legăturile covalente stabilite între atomii compuşilor organici sunt mai puţin rezistente decât legăturile ionice la acţiunea radiaţiilor de mare energie datorită unui transfer energetic care depăşeşte cu mult valorile energiilor de legătură. Descrierea proceselor radiochimice care au loc la iradierea hidrocarburilor constituie puncte de plecare pentru elucidarea mecanismelor de degradare sau de reticulare specifice diferitelor clase de polimeri.

Iradierea unei hidrocarburi pure conduce la un amestec de produşi solizi, lichizi şi gazoşi. Intotdeauna hidrogenul este prezent printre compuşii gazoşi, dar niciodată nu se va obţine carbon elementar.

EFECTELE RADIATIILOR IN MEDII DE HIDROCARBURI

(a) *Hidrocarburi saturate*

Primele studii de chimia radiaţiilor în domeniul hidrocarburilor au fort realizate în fază gazoasă folosind radonul sau o sursă internă cu emiţător α. Prin iradierea metanului se obţin produşi gazoşi, în principal hidrogen şi etenă. Reacţia globală care descrie acest proces este:

$$2\,CH_4 \rightsquigarrow C_2H_6 + H_2 \qquad (4.1)$$

Măsurătorile realizate prin spectrometrie de masă şi care au pus în evidenţă reacţiile ion-moleculă au contribuit la detalierea mecanismului de formare a principalelor produse gazoase de radioliză:

$$\begin{aligned} CH_4^+ + CH_4 &\longrightarrow CH_5^+ + CH_3\cdot \\ CH_3^+ + CH_4 &\longrightarrow C_2H_5^+ + H_2 \end{aligned} \qquad (4.2)$$

Utilizarea iodului drept captor de radicali a demonstrat existenţa radicalilor metil ca principal produs intermediar în radioliza metanului ca şi proporţia mică a radicalilor etil. Se pare că CH_2^+ poate fi neutralizat de un electron care conduce la formarea radicalilor metilen. In tabelul (4.1) sunt date randamentele radiochimice ale mai multor hidrocarburi inferioare obţinute prin iradierea metanului cu diferite tipuri de radiaţii, în condiţii, anaerobe pentru a se preveni procesul de oxidare în care pot fi implicaţi intermediarii de radioliză.

In acelaşi timp, printre produşii detectaţi în urma iradierii metanului au fost puşi în evidenţă materiale cu mase moleculare mari cu formula brută C_nH_{2n}: G(polimer) = 0,13, ceea ce dovedeşte că o parte din molecule au participat la un proces de polimerizare.

Atunci când iradierea a fost efectuată în prezenţa unor spoturi reci a fost pusă în evidenţă formarea etenei, confirmată prin formarea iodurilor ca rezultat al reacţiilor cu captorul de radicali. Cantitatea mică sau absenţa hidrocarburilor nesaturate sugerează idea că acestea sunt consumate prin reacţii ulterioare cu radicalii liberi.

Tabelul 4.1. Randamentele radiochimice ale produşilor rezultaţi din iradierea metanului.

Produs	Randamente radiochimice		
	Iradiere cu electroni	Iradiere cu particule α	Iradiere cu radiaţii X
(- CH_4)	7,6	7,3	8,5
H_2	5,7	5,5	7,2
C_2H_6	2,1	1,1	1,65
C_3H_8	0,14	0,38	0,33
C_4H_{10}	0,04	0,22	0,16
C_5H_{12} C_6H_{14}	-	-	0,10
C_2H_4	0,05	-	0,23
C_2H_2	-	-	0,26

Hidrocarburile superioare metanului prezintă un comportament asemănător, cu mici diferenţe în ceea ce priveşte randamentele radiochimice ale produşilor de radioliză, ca o consecinţă a diferenţei în structurile moleculare. Pentru exemplificarea comportării metanului, tabelul (4.2) prezintă valori ale randamentelor produşilor finali ce pot fi comparate cu cele listate în tabelul (4.1).

In urma iradierii termenilor inferiori ai parafinelor în stare gazoasă s-a constatat un randament foarte mic de formare al etenei, deci a unei structuri nesaturate. Butanul lichid produce prin iradiere la temperatura de -30^0C şi la o doză α de 100 kGy hidrocarburi inferioare cu dublă legătură, cu randamente semnificative: $G(C_2H_4)$ = 0,65; $G(C_3H_6)$ = 0,65; $G(C_4H_8)$ = 1,32; $G(C_8H_{16})$ = 0,62. Mărirea dozei la 1 MGy conduce la micşorarea acestor valori [$G(C_2H_4)$ = 0,22; $G(C_3H_6)$ = 0,075; $G(C_4H_8)$ = 0,48; în schimb $G(C_8H_{16})$ a crescut la 0,95. Această comportare se poate explica prin instabilitatea radiochimică a legăturilor duble, dar poate constitui şi o dovadă pentru reacţiile în lanţ prin care se pot forma produşi cu mase moleculare mai mari.

Aceste date au constituit premizele proceselor de polimerizare induse de radiaţiile ionizante.

Tabelul 4.2. Randamentele radiochimice ale produşilor rezultaţi din iradierea etanului şi propanului.

Produs	Randamente radiochimice	
	Iradiere cu electroni	Iradiere cu particule α
ETAN		
$(-C_2H_6)$	-	5,90
H_2	3,9	4,50
CH_4	0,49	0,90
C_3H_8	-	0,31
PROPAN		
$(-C_4H_{10})$	-	6,6
H_2	3,8	4,3
CH_4	1,2	2,1
C_2H_6	2,2	0,6
C_3H_8	1,3	0,82
C_5H_{12}	0,42	0,60
C_6H_{14}	0,92	-

In cazul alcanilor superiori randamentul hidrogenului rămâne aproape constant pentru cele mai multe structuri liniare sau ciclice, dar scade foarte mult la compuşii cu structură ramificată datorită modului diferit de scindare a moleculelor. Mobilitatea speciilor intermediare influenţează decisiv randamentul hidrogenului, $G(H_2)$ la diferite temperaturi. Astfel, la iradierea cu electroni a *n*-heptanului la temperatura de -120^0C fiecare 100eV a produs 3,12 molecule de hidrogen, în timp ce la temperatura camerei (25^0C) pentru aceeaşi energie apar 4,9 molecule de hidrogen.

Transformările chimice care au loc la iradierea hidrocarburilor saturate cu un număr de atomi de carbon mai mare de 6 conduc la formarea de structuri nesaturate prin reacţii de eliminare. In hidrocarburile lineare majoritatea nesaturării se găseşte sub formă de structuri *trans*-vinilen, cu randamente între 1,5 şi 2, în timp ce compuşii ramificaţi produc structuri viniliden cu randamente între 0,9 şi 1,4.

(b) *Hidrocarburi etilenice*

Radioliza olefinelor reprezintă punctul de plecare al proceselor de polimerizare sau a celor de modificare prin iradierea materialelor polimerice. Principalii produşi rezultaţi în urma iradierii

olefinelor sunt compuşi gazoşi şi compuşi de condensare fapt care atestă că cele mai labile legături sunt cele care se formează între ramificaţii şi catena macromoleculară.

Ca o regulă generală, randamentele radiochimice ale produşilor gazoşi formaţi în radioliza olefinelor sunt mai mici decât acelea obţinute la iradierea compuşilor saturaţi, în timp ce produşii lichizi au randamente mai mari. In plus, compoziţia amestecului gazos este diferită pentru iradierea celor două clase de hidrocarburi: hidrogenul reprezintă 95% din gazele formate la iradierea *n*-parafinelor, iar la radioexpunerea olefinelor numai 80% din faza gazoasă este hidrogen.

Prezenţa legăturii duble în moleculele poliolefinelor este un factor decisiv în procesul de reticulare. Astfel, G(polimer) pentru ciclohexan este 1,7, pe când valoarea pentru ciclohexenă este 12,4. In tabelul (4.3) sunt prezentate comparativ câteva randamente de reticulare pentru hidrocarburi saturate şi etilenice.

Tabelul 4.3. Randamente de reticulare pentru hidrocarburi saturate şi etilenice.

HIDROCARBURI SATURATE		HIDROCARBURI OLEFINICE		
Compus	G(ret)	Compus	G(ret *cis*)	G(ret *trans*)
Heptan (C_7)	3,3	Decenă-1	6,6	
Decan (C_{10})	3,7	Octadecenă-1	5,9	
Dodecan (C_{12})	3,1	Octadecenă-2	5,5	5,9
Octadecan (C_{18})	3,6	Octadecenă-3	4,2	4,6
Tertacozan (C_{24})	3,8	Octadecenă-4	4,0	4,2
Octacozan (C_{28})	3,3	Octadecenă-6	3,7	3,8
Dotriacozan (C_{32})	4,1	Octadecenă-7	3,5	3,6
Tretatricozan (C_{34})	4,3	Octadecenă-8	3,6	-
Hexatricozan (C_{36})	3,7	Octadecenă-9	3,7	3,5

Aşa cum se observă din tabelul (4.3), poziţia dublei legături în molecula materialului supus radiolizei modifică randamentul de reticulare cu aproape jumătate din valoarea pentru termenul octenă-1. Localizarea nesaturării spre capătul moleculei favorizează reticularea, astfel încât randamentul de reticulare scade de la 5,9 la 3,6, atunci când legătura dublă este poziţionată mai aproape de centrul moleculei.

Iradieri ale etilenei cu radiaţii α sau cu electroni acceleraţi, particule incidente care furnizează o densitate mare de energie, au condus la formarea unui lichid incolor cu formula aproximativă $(CH_{1,7})_n$. Randamentul de descompunere a etilenei este de 18,1 molecule/100eV; randamentele de

formare a hidrogenului şi a metanului sunt de numai 3,6 molecule/100eV. Prin ridicarea temperaturii de radioliză a etenei randamentul de consum creşte ajungând la 30^0C la valoarea de 30,9 molecule/100eV.

Modificarea presiunii de lucru la iradierea etenei scoate în evidenţă caracterul radicalic al polimerizării. Dacă la presiune normală G($-C_2H_4$) este 45 molecule/100eV, iar polimerul solid obţinut este de culoare galbenă sau roşie, la o presiune de 21 atm, dar la aceeaşi temperatură, această mărime G devine 2500 molecule/100eV, iar polimerul este de culoare albă. In condiţii de temperatură ridicată (~237^0C) şi presiune mare (21atm) formarea unui lichid vâscos are loc cu un randament de G($-C_2H_4$) = 12000 molecule/100eV. Aceste valori foarte ridicate permit folosirea tehnologiilor de iradiere la fabricaţia materialelor macromoleculare pornindu-se de la etilenă.

(c) *Hidrocarburi acetilenice*

Compuşii care conţin triplă legătură prezintă o stabilitatea mai mică la acţiunea radiaţiilor ionizante în comparaţie cu olefinele. Acetilena se polimerizează prin iradiere cu particule α sau cu electroni acceleraţi conducând la un produs galben care reacţionează cu oxigenul. Solidul este insolubil în orice solvent. In afară de acesta în sistemul de radioliză apare benzen în urma conversiei a 15-20% din acetilenă. Randamentele calculate pentru transformările chimice din acetilena iradiată sunt G($-C_2H_2$) = 72, G(polimer) = 60 şi G(C_6H_6) = 5,1.

Două mecanisme sunt acceptate pentru a explica procesul de polimerizare a acetilenei: unul radicalic şi celălalt ionic. Ultima afirmaţie se bazează pe rezultatele experimentelor realizate cu acetilenă diluată cu azot, hidrogen, neon, argon, kripton sau xenon în care vitezele de polimerizare raportate la unitatea de energie absorbită au diferit foarte puţin. Astfel s-a emis ipoteza că un electron secundar formează ciorchini de molecule grupate în jurul unui ion. Neutralizarea ionului se face prin polimerizarea întregului ciorchine. O altă ipoteză este aceea a polimerizării ionice conform reacţiei (4.3):

$$\dot{C}H{=}\overset{+}{C}H + CH{\equiv}CH \longrightarrow \dot{C}H{=}CH{-}CH{=}\overset{+}{C}H \longrightarrow \text{polimer} \qquad (4.3)$$

Moleculele excitate pot contribui la reacţia de formare a polimerului. Complexitatea acestui proces radioindus nu este pe deplin elucidată.

(d) *Hidrocarburi aromatice*

Printre primele hidrocarburi investigate în câmp de radiaţii ionizante au fost compuşii aromatici. Ca şi în cazul celorlalte tipuri de hidrocarburi, cele aromatice produc în urma iradierii lor compuşi gazoşi şi compuşi cu greutate moleculară mare.

Studiile de radioliză efectuate pe compuşi hidrocarbonaţi aromatici au scos în evidenţă

formarea hidrogenului molecular şi a acetilenei ca principali produşi gazoşi. Iradierea γ a benzenului şi a unor derivaţi ai benzenului a demonstrat influenţa prezenţei substituenţilor asupra randamentelor de formare a produşilor gazoşi de radioliză. In tabelul (3.4) sunt date randamentele hidrogenului, al metanului şi al acetilenei rezultaţi la expunerea câtorva compuşi aromatici la radiaţii γ. Compararea valorilor randamentelor listate conduce la concluzia că în prezenţa substituenţilor cantităţile de hidrogen şi de metan formate cresc semnificativ, iar ramificarea substituentului aduce un aport important la formarea metanului.

Tabelul 4.4. Randamentele principalilor produşi rezultaţi în radioliza γ unor compuşi aromatici

Compus	$G(H_2)$	$G(CH_4)$	$G(C_2H_2)$
Benzen	0,036	0,0012	0,022
Toluen	0,13	0,008	0,0043
Etilbenzen	0,18	0,03	-
i-Propilbenzen	0,17	0,07	-
t-Butilbenzen	0,11	0,07	-

Apariţia materialului polimeric în sistemele iradiate conţinând benzen sau toluen a permis calcularea randamentelor lor de formare şi anume: G(polimer) = 0,76 în benzen şi G(polimer) = 1,28 în toluen. Prin distilare la presiune redusă, produsul polimeric a fost separat în trei fracţiuni:

- o fracţiune lichidă care conţine produşi cu 12 atomi de carbon reprezentând 18,8% din masa polimerului şi cu domeniul de distilare de 60-70^{0}C la o presiune de 1-2mmHg;
- o fracţiune C_{18} cu punctul de fierbere între 70 şi 85^{0}C şi care corespunde unei proporţii de 57,6% din masa totală;
- un reziduu solid cu greutate moleculară mai mare cu punctul de topire între 46,6 şi 49,4^{0}C şi a cărui masă este 23,6% din total.

In principal aceste fracţiuni conţin compuşi policiclici în dauna compuşilor ciclici cu substituenţi alifatici. Dacă se iradiază polifenili, randamentele produselor polimerice sunt mai mici decât cele obţinute în cazul hidrocarburilor cu un singur inel benzenic şi scad cu numărul de inele din moleculă. In mecanismul de formare a fracţiei polimerice se admite formarea unui molecule excitate cu desprinderea unui atom de hidrogen:

$$C_6H_6 \longrightarrow (C_6H_6)^* \longrightarrow C_6H_5^{\cdot} + H^{\cdot} \qquad (4.4)$$

Radicalii fenil formaţi pot reacţiona în diferite moduri cu substratul benzenic aflat în stare

normală sau excitată iar rezultatul acestor reacţii este diversitatea maselor moleculare obţinute.

Datorită acestei radiostabilităţi, produsele acestor clase de hidrocarburi pot fi utilizate ca moderatori sau agenţi de răcire pentru instalaţiile nucleare.

MECANISME DE FORMARE A FRACŢIEI POLIMERICE

Complexitatea proceselor care au loc în timpul iradierii hidrocarburilor este consecinţa interacţiunii radiaţiilor incidente cu materialul expus. Implicaţiile energetice în stabilirea intermediarilor implicaţi în transformările chimice permit existenţa a cel puţin două mecanisme diferite de reticulare care decurg pe baza reacţiilor radicalice sau a proceselor moleculare.

(a) *Procese radicalice*

Moleculele de hidrocarburi alcătuite din atomi de carbon şi hidrogen pot fi transformate în radicali fie prin ruperea unor legături C-C, fie prin ruperea unor legături C-H:

$$RH \rightsquigarrow R^{\cdot} + H^{\cdot} \quad \text{sau} \quad R_1R_2 \rightsquigarrow R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} \qquad (4.5)$$

In continuare radicalii reacţionează cu moleculele mediului din care au provenit creând alţi radicali

$$R^{\cdot}_{1(2)} + RH \longrightarrow R_{1(2)} + R^{\cdot} \text{ sau } H^{\cdot} + RH \longrightarrow H_2 + R^{\cdot} \qquad (4.6)$$

Radicalii liberi se consumă nu numai în reacţii cu moleculele hidrocarburii, dar ei se pot recombina aleator astfel încât se poate obţine un spectru de mase mai îngust cu cât numărul de intermediari este mai mic. Pe această cale se poate reface molecula iniţială atunci când probabilitatea de migrare a radicalilor este mai mică, deci la temperaturi inferioare. Cu cât masa sau volumul radicalilor este mai mare, cu atât posibilitatea lor de a se îndepărta de locul lor de origine este mai redusă, aceasta crescând cu creşterea temperaturii.

$$R^{\cdot}_{1(2)} + R^{\cdot} \longrightarrow R_{1(2)}R \quad \text{sau} \quad 2R^{\cdot} \longrightarrow R - R \qquad (4.7)$$

Un proces deosebit de important este reacţia de disproporţionare (4.8)

$$R_1—CH_2—CH_2^{\cdot} + R_2^{\cdot} \longrightarrow R_1—CH{=}CH_2 + R_2H \qquad (4.8)$$

prin care apare nesaturarea. Aceşti compuşi olefinici vor dispare în urma unor reacţii de adiţie sau vor participa la procesul de propagare al polimerizării.

In domeniul dozelor debit mari există o competiţie a atomilor de hidrogen şi a radicalilor liberi pentru refacerea structurii moleculare. Astfel, concentraţia locală mare de radicali liberi este generată de un transfer dens de energie, deci, în cazul utilizării unor doze debit mari, va fi posibilă reacţia dintre radicalii liberi şi atomii de hidrogen în dauna reacţiei moleculelor RH cu atomii de hidrogen. Procesul descris de reacţia (4.6) necesită o energie de activare şi deci este mai puţin probabil la temperatura camerei. In plus, reacţia de disproporţionare (4.8) este puţin probabilă la temperaturi scăzute. Când în sistem există radicali ramificaţi, atunci reacţia de disproporţionare este

preferată altor procese.

Abundenţa radicalilor într-o masă iradiată de hidrocarbură depinde de structura moleculară a substratului. Datorită diferenţelor care există între energiile de legătură C-C, concentraţia radicalilor va reflecta ordinea de rupere a legăturilor. In consecinţă, legăturile C-C vor putea fi desfăcute în următoarea succesiune:

$$C - C\ (81,8\ kcal/mol) < C(terţiar) - H\ (91 kcal/mol) < C(secundar) - H\ (94,8 kcal/mol) < $$
$$< C(primar) - H\ (98\ kcal/mol)$$

In reacţia (4.8) se formează structuri vinil şi viniliden. Nesaturarea de tip *trans*-vinilen poate să apară ca rezultat al extragerii unui atom de hidrogen în poziţia α a radicalului $R^{\cdot}$.

Studiile efectuate pe diferite hidrocarburi saturate prin folosirea iodului sau a difenilpicril-hidrazină (DPPH) au arătat că pentru fiecare 100 eV se rup 3 sau 4 legături chimice, astfel încât pentru această cantitate de energie absorbită se formează 6 sau 8 radicali liberi ceea ce concordă cu valorile randamentelor radiochimice de consum a hidrocarburilor saturate inferioare.

(b) *Procese moleculare*

Ca urmare a faptului că mecanismele radicalice pot preciza numai căile de formare a unei părţi din cantităţile de hidrogen (~40%) sau de produşi cu mase moleculare mai mari decât materialul iniţial (~50%), au fost necesare dovezi experimentale suplimentare care să conducă la stabilirea modurilor de generare a cantităţilor neexplicate radicalic. Astfel, s-au postulat trei mecanisme posibile:

(b1) **Reacţii ale radicalilor fierbinţi**.

Aşa cum s-a arătat în capitolul II, o mare parte din radicalii liberi au o energie cinetică suficient de mare ca efect al transmiterii unei părţi din energia radiaţiei moleculelor mediului traversat, astfel încât să permită desfăşurarea unor reacţii care necesită o energie mare de activare. Radicali "fierbinţi" sunt capabili să depăşească bariera de potenţial caracteristică unui astfel de proces, chiar la temperaturi foarte scăzute. Spre exemplificare, putem menţiona că în cazul unui atom de hidrogen apărut în urma ruperii unei legături C-H ca act primar (reacţia 4.5), el este capabil să extragă un alt atom de hidrogen dintr-o moleculă RH la prima sa ciocnire. Mai departe, dacă doi radicali liberi $R^{\cdot}$ aflaţi în vecinătate au o energie suficient de mare ei se pot recombina imediat producând un dimer. Insumând rezultatele acestor procese, se poate scrie reacţia globală,

$$2RH \longrightarrow H_2 + R_2 \qquad (4.9)$$

ceea ce înseamnă o recombinare directă a doi radicali hidrocarbonaţi şi separat, a doi atomi de

hidrogen. Baza experimentală a reacţiei (4.9) poate fi ineficienţa captorilor de radicali de a interfera cu produsele moleculare.

Un atom "fierbinte" de hidrogen este capabil să extragă un alt atom de hidrogen de la un radical pe care el îl ciocneşte pentru a forma doi produşi moleculari:

$$H^{\bullet} + R_1—\dot{C}H—CH_2—R_2 \longrightarrow H_2 + R_1—CH{=}CH—R_2 \quad (4.10)$$

Reacţia (3.6) generează tot un produs molecular. Dacă radicalul R_1 este o specie fierbinte atunci reacţia poate fi inclusă şi în categoria proceselor "moleculare". Acest tip de radical poate să fie precursorul unui proces de ciclizare prin expulzarea unui atom de hidrogen, proces care a fost detectat în polietilena iradiată.

(b2) **Reacţii ale moleculelor excitate**

In principiu, moleculele excitate pot reacţiona cu moleculele mediului de reacţie formând produşii finali menţionaţi în prima parte a acestui capitol:

$$RH^* + RH \longrightarrow H_2 + R_2 \quad (4.11)$$

$$R_1R_2^* + R_1R_2 \longrightarrow R_1R_1 + R_2R_2 \quad (4.12)$$

$$R_1—CH_2—CH_2—R_2^* + R_1R_2 \longrightarrow R_1—CH{=}CH—R_2 + R_1H + R_2H \quad (4.13)$$

O altă cale prin care moleculele excitate produc compuşi moleculari sunt următoarele reacţii:

$$R_1—CH_2—CH_2—R_2^* \longrightarrow R_1—CH{=}CH—R_2 + H_2 \quad (4.14)$$

$$R_1—CH_2—CH_2—R_2^* \longrightarrow R_1—CH{=}CH_2 + R_2H \quad (4.15)$$

(b3) **Reacţii ion-moleculă**

Acest tip de reacţii au putut fi puse în evidenţă prin măsurători de spectrometrie de masă în cazul ionilor cu energie mică. Reacţiile (3.2) reprezintă exemple pentru astfel de procese care au loc pe distanţe mari şi care implică transferul unei cantităţi mici de energie. In plus se mai poate menţiona reacţia care conduce la un produs cu masa moleculară mai mare decât compusul iniţial (metanul):

$$C_2H_5^+ + CH_4 \longrightarrow C_3H_7^+ + H_2 \quad (4.16)$$

Consecinţa directă a reacţiilor (4.2) şi (4.16) este formarea produşilor cu greutate moleculară mai mare şi a unei cantităţi mari de hidrogen, aspecte pe care teoria radicalică le explică ipotetic.

Reacţiile ion-moleculă au loc numai în fază gazoasă la presiuni foarte scăzute pentru ca parcursurile ionilor să fie suficient de lungi spre a împiedica producerea neutralizării.

INFLUENTA STRUCTURII HIDROCARBURII ASUPRA PROCESULUI DE MARIRE A GREUTĂŢII MOLECULARE

Comportarea diferitelor clase de hidrocarburi în câmp de radiaţii de mare energie este determinată de structura compusului iradiat şi de prezenţa altor molecule cu care să interacţioneze chimic sau fizic. Cei mai importanţi factori care influenţează ponderea proceselor în radioliza hidrocarburilor sunt: gradul de ramificare, prezenţa nesaturării şi existenţa în sistem a hidrocarburilor aromatice.

(a) *Influenţa ramificării*

Deşi alcanii normali sau ramificaţi care conţin în moleculele lor acelaşi număr de atomi de carbon formează radicali liberi, concentraţia lor este mai mare în izomerul nelinear. Un caz foarte sugestiv este neopentanul care, prin radioliză în prezenţa iodului radioactiv, formează iodura de metil care concentrează 80% din activitatea totală. Rezultă că cea mai mare proporţie de legături rupte sunt de tipul C-C cu formarea radicalilor metil. In plus, după iradiere au fost detectate cantităţi măsurabile de produşi moleculari, metan şi etan. Prin urmare reacţiile care au loc la iradierea neoprenului pot fi:

$$C(CH_3)_4 \rightsquigarrow CH_4 + \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2 \qquad (4.17)$$

$$C(CH_3)_4 \rightsquigarrow \dot{C}(CH_3)_3 + \dot{C}H_3 \qquad (4.18)$$

$$C(CH_3)_4 \rightsquigarrow C_2H_6 + CH_3{-}CH{=}CH_2 \qquad (4.19)$$

Reacţiile (3.17) - (3.19) se bazează pe date experimentale. La iradierea neopentanului au fost detectate atât izobutilena, cât şi propilena. Producerea acestor compuşi poate explica formarea lichidelor vâscoase ca urmare a reacţiilor de condensare în care pot participa produşi nesaturaţi de tip viniliden.

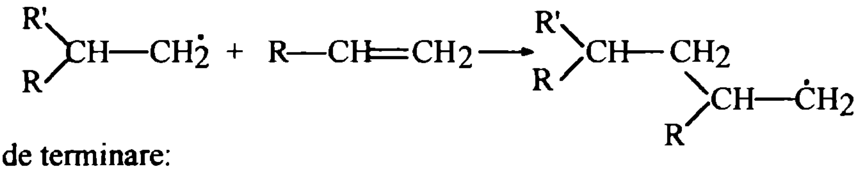
(b) *Influenţa nesaturării*

Rezultatele experimentale referitoare la radioliza hidrocarburilor nesaturate, olefinice sau acetilenice, demonstrează că existenţa legăturilor multiple favorizează formarea de produşi cu mase moleculare mari. Disponibilitatea unei cantităţi suficiente pentru a asigura obţinerea unei mase moleculare mari permite desfăşurarea unei reacţii în lanţ de tip radicalic:

etapa de iniţiere:

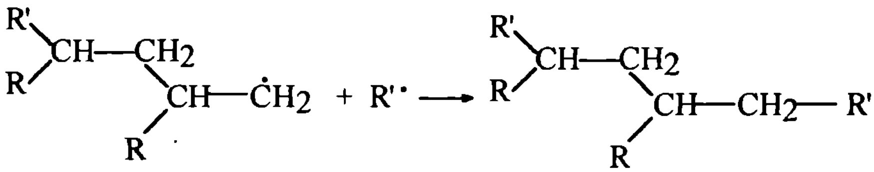
$$R'^{\bullet} + R{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>\!CH{-}\dot{C}H_2 \qquad (4.20)$$

etapa de propagare:



(4.21)

etapa de terminare:



(4.22)

(c) *Existența în sistem a hidrocarburilor aromatice*

Dacă în sistemul iradiat există molecule de benzen atunci radicalii liberi vor produce un radical polimeric liber:

$$R + C_6H_6^* \longrightarrow R{-}C_6H_5 \xrightarrow[-H]{\gamma, e^-} (R{-}C_6H_5)^* \qquad (4.23)$$

unde R. poate fi un radical fenil sau un atom de hidrogen. Ulterior acest radical se poate mări printr-o nouă reacție cu o moleculă de benzen:

$$(R{-}C_6H_5)^* + n\,C_6H_6 \xrightarrow[-nH]{} R{-}(C_6H_5)_{n+1} \qquad (4.24)$$

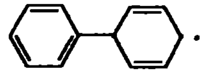
Acest proces de propagare a lanțului de polimerizare poate continua până când are loc o reacție de recombinare interradicalică:

$$R{-}(C_6H_5)^{\bullet}_{n+k} + R'^{\bullet} \longrightarrow R{-}(C6H5)_{n+k}{-}R' \qquad (4.25)$$

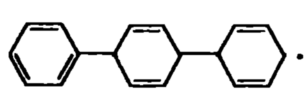
Un alt tip de mecanism care explică formarea produșilor de radioliză cu molecule mari se bazează pe reacțiile radicalilor fenil. C_6H_5 acționează ca un acceptor de molecule de benzen:

$$C_6H_5^{\bullet} + C_6H_6 \xrightarrow[-H]{} C_6H_5{-}C_6H_5 \xrightarrow[-H]{\gamma, e^-} C_6H_5{-}C_6H_4^{\bullet} \qquad (4.26)$$

Se presupune că acest complex de adiție rezultat din reacția (3.26) ar avea formula:



Noul radical poate să reacționeze cu un atom de hidrogen spre a se stabiliza ca produs final sau poate să reacționeze cu o altă moleculă de benzen rezultând un radical superior:



Mecanismul radicalic pentru formarea produșilor de condensare în benzen se bazează pe obținerea clorurii de benziliden la iradierea unei soluții de benzen 10% în cloroform.

Capitolul V

POLIMERIZAREA RADIOINDUSA

La sfârşitul primei jumătăţi a secolului trecut, mai exact în 1938, s-au realizat polimerizări ale metacrilatului de metil, stirenului şi acetatului de vinil în stare lichidă prin folosirea radiaţiilor γ şi a neutronilor. De atunci au fost studiate numeroase procese de polimerizare în care materiile prime sunt monomeri puri sau amestecuri de monomeri.

Polimerizarea indusă de radiaţiile de mare energie a monomerilor vinilici reprezintă o aplicaţie directă a chimiei radiaţiilor în domeniul sintezei polimerilor cu mase moleculare mari. Energia necesară este furnizată de radiaţiile incidente iar efectele transferului ei sunt descrise de interacţiunea radiaţiilor cu mediul organic: formarea de radicali liberi şi existenţa speciilor ionice. Mecanismele după care decurg aceste procese de polimerizare trebuie să ţină cont de contribuţia fiecărui tip de intermediari.

In favoarea mecanismului radicalic se pot aduce mai multe argumente care se pot regăsi şi în cazurile polimerizărilor clasice.

(a) *Acţiunea captorilor de radicali*

Procesul de polimerizare radicalică poate fi inhibat de prezenţa oxigenului deoarece acesta reacţionează foarte rapid cu radicalii în timp ce procesele ionice sunt puţin afectate de prezenţa captorilor de radicali. Modificarea perioadelor de inducţie a polimerizării radioinduse în sensul măririi acestora pentru stiren, metacrilatul de metil, clorura de vinil, acetatul de vinil sau acrilonitrilul are loc atunci când materialele nu se degazează înaintea iradierii lor.

Benzochinona este un inhibitor foarte cunoscut pentru reacţiile radicalice. Studiile privind efectul prezenţei sale în mediul de polimerizare a stirenului au condus la stabilirea unei relaţii de proporţionalitate între concentraţia benzochinonei şi perioada de inhibiţie.

(b) *Copolimerizarea monomerilor*

Polimerizarea a doi monomeri într-o structură unică este posibilă, iar concentraţia lor în produsul final depinde de reactivitatea relativă a componenţilor. In cazul iradierii unui amestec echimolecular de stiren şi metacrilat de metil rezultă un copolimer care are o structură ce corespunde unei compoziţii echivalente de monomeri, adică el conţine 50% stiren şi 50% metacrilat de metil. Dacă aceeaşi compoziţie este polimerizată în prezenţa unui iniţiator anionic, metacrilatul de metil polimerizează mult mai repede iar polimerul conţine într-o proporţie foarte mare numai acest component. In caz contrar, atunci când este folosit un iniţiator cationic, polimerul conţine numai stiren.

(c) *Energia de activare*

Procesele de polimerizare ale stirenului sau metacrilatului de metil la diferite temperaturi decurg cu energii de activare de 7,15 şi respectiv 4,9 kcal/mol. Aceste valori concordă ca ordin de mărime cu energiile de activare ale proceselor radicalice în care etapa de iniţiere este independentă de temperatură.

(d) *Cinetica de reacţie*

Studiile cinetice efectuate pe majoritatea proceselor de polimerizare induse de radiaţiile ionizante au condus la concluzia că viteza procesului este proporţională cu rădăcina pătrată a dozei debit. In aceste condiţii creşterea lanţului polimeric nu poate fi iniţiată şi propagată decât de radicalii liberi.

Explicarea mecanismelor de polimerizare radioindusă trebuie să se bazeze nu numai pe contribuţia radicalilor ci şi pe aportul adus de intermediarii ionici. Dovezile experimentale prin care se sugerează mecanismul ionic sunt susţinute de valoarea mică a energiei necesară desfăşurării procesului corelată cu timpul de viaţă foarte scurt (aproximativ 10^{-13}s) al speciilor ionice, timp necesar recombinării lor.

(a) *Energia de polimerizare*

Contribuţia reacţiilor în care sunt implicaţi ioni comportă o energie foarte mică pentru desfăşurarea procesului de polimerizare. Astfel, pentru polimerizarea la temperaturi foarte coborâte a acrilamidei în soluţii apoase sunt necesare 1,5kcal/mol în timp ce pentru polimerizarea în stare solidă a acrilatului de bariu sunt necesare numai 0,4kcal/mol, valoare extrem de scăzută. In aceste condiţii contribuţia radicalilor liberi este exclusă ceea ce conduce la concluzia că mecanismul ionic este singura explicaţie satisfăcătoare.

(b) *Temperaturi de lucru scăzute*

Temperatura mediului de lucru poate avea o influenţă decisivă asupra vitezei procesului dacă acesta necesită o energie de activare relativ mare. In cazul mecanismelor ionice reacţiile pot decurge cu viteze convenabile la temperaturi scăzute. Un exemplu este polimerizarea butadienei cu electroni acceleraţi. Cercetările privind acest proces într-un domeniu larg de temperatură (de la 0^0C la -195^0C au arătat că prin scăderea temperaturii atât viteza de polimerizare, cât şi masa moleculară s-au mărit. Mai mult, analizele de spectroscopie în infraroşu efectuate pe probe procesate prin iradiere şi pe probe polimerizate cu iniţiatori cationici au dovedit o asemănare remarcabilă. In ambele situaţii cantitatea de vinil raportată la dublele legături vinilenice a fost aceeaşi.

(c) *Polimerizarea în stare solidă*

Acrilonitrilul se polimerizează cu randament foarte bun în stare solidă prin expunerea lui la radiaţii electromagnetice (γ sau X). Prezenţa DPPH, a benzochinonei sau a pirogalolului

care acţionează drept captori de radicali nu a influenţat viteza de polimerizare. Mai mult, viteza de polimerizare sub acţiunea radiaţiilor este mai mare în stare solidă decât în materialul lichid cu temperatura foarte apropiată de cea de topire.

CINETICA DE POLIMERIZARE

Sinteza compuşilor macromoleculari are la bază un proces în lanţ care se desfăşoară în trei etape: iniţierea, propagarea şi întreruperea. Polimerizarea radioindusă are ca etapă de iniţiere transferul de energie şi formarea de radicali liberi. Propagarea lanţului macromolecular se realizează prin adiţia unei molecule de monomer la o legătură dublă. In acest sens etapa de propagare are loc cu consum de monomer. Lanţul reacţiilor este întrerupt fie prin combinarea a doi radicali, fie prin transferul unui atom de hidrogen (reacţie de disproporţionare) de la un radical la altul cu apariţia unei molecule saturate şi a alteia nesaturate.

Din punct de vedere termodinamic polimerizarea este posibilă dacă diferenţa dintre energia liberă a stării iniţiale raportată la un mol de monomer şi cea a stării finale corespunzătoare unui mol de unităţi structurale din polimerul obţinut este negativă ($\Delta G < 0$). Prin urmare, capacitatea unui monomer de a polimeriza nu depinde de mecanismul de reacţie sau de calea prin care se face transformarea, ci numai de micşorarea energiei libere a sistemului.

Mecanismul radicalic de polimerizare este redat schematic de următorul grup de reacţii.

Iniţiere $$M \longrightarrow R_1^{\bullet} + R_2^{\bullet} \text{ sau } 2R^{\bullet} \tag{5.1}$$

Propagare $$R^{\bullet} + M \longrightarrow RM^{\bullet} \tag{5.2}$$

$$RM_n^{\bullet} + M \longrightarrow RM_{n+1}^{\bullet} \tag{5.3}$$

Intrerupere

prin recombinare radicalică $$RM_m^{\bullet} + RM_n^{\bullet} \longrightarrow P_{m+n} \tag{5.4}$$

prin disproporţionare $$RM_m^{\bullet} + RM_n^{\bullet} \longrightarrow P_m + P_n \tag{5.5}$$

Pentru abordarea clasică a cineticii de polimerizare să presupunem că sistemul atinge o stare staţionară adică viteza de formare a radicalilor este egală cu viteza lor de consum în decursul polimerizării. Deci:

$$R_i = R_t = k_t\left[RM^{\cdot}\right]^2 \tag{5.6}$$

De asemenea, concentraţia staţionară a radicalilor liberi poate fi exprimată prin expresia:

$$\left[RM\cdot\right]=\left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2} \qquad (5.7)$$

Considerând că lanţurile au atins o lungime suficientă reacţia în lanţ se întrerupe astfel încât consumul monomerului este limitat de viteza etapei de propagare:

$$R=k_p[RM\cdot][M]=k_pk_t^{-1/2}R_i^{1/2}[M] \qquad (5.8)$$

Relaţia (5.8) ne arată că viteza de reacţie este proporţională cu rădăcina pătrată a vitezei de iniţiere.

Deoarece polimerizarea iniţiată de radiaţiile ionizante debutează cu formarea radicalilor atât prin scindări homolitice cât şi prin ruperi heterolitice cu formarea a doi radicali,

$$M \rightsquigarrow 2R^{\cdot} \qquad (5.9)$$

viteza acestei reacţii este dată de relaţia:

$$R_i=\phi_M.I.[M] \qquad (5.10)$$

în care $\phi_M.[M]$ este viteza de producere a radicalilor liberi din monomerul M fiind exprimată în moli per litru per unitate de doză, iar I este doza debit.

In cazul în care monomerul se găseşte în soluţie iar in etapa de iniţiere radicalii provin de la ambele tipuri de molecule, atunci:

$$R_i=I(\phi_M.[M]+\phi_S.[S]) \qquad (5.11)$$

Prin substituirea expresiei vitezei de iniţiere (5.11) în relaţia care defineşte viteza de polimerizare (5.8) se obţine:

$$R_i=k_pk_t^{-1/2}I^{1/2}(\phi_M[M]+\phi_S[S])^{1/2}[M] \qquad (4.12a)$$

sau

$$R_p=k_pk_t^{-1/2}(I\phi_M)^{1/2}[M]^{3/2}\left(1+\frac{\phi_S[S]}{\phi_M[M]}\right)^{1/2} \qquad (4.12b)$$

Atunci când monomerul şi solventul produc radicali cu viteze egale sau comparabile, raportul ϕ_S/ϕ_M exprimă viteza relativă de producere a radicalilor. Valoarea sa se poate determina experimental dacă se cunoaşte viteza de polimerizare a monomerului pur în concordanţă cu expresia:

$$R=k_pk_t^{-1/2}(I\phi_M)^{1/2}[M]^{3/2} \qquad (5.12c)$$

Adoptând această schemă care să descrie procesul de polimerizare se poate calcula energia de activare globală necesară. Pornindu-se de la relaţia (5.8) şi substituind R_i cu expresia sa $k_i[M]$se obţine:

$$R=\frac{k_p.k_i^{1/2}}{k_t^{1/2}}[M]^{3/2}=K[M]^{3/2} \qquad (5.13)$$

Folosind expresia variaţiei vitezei de reacţie cu temperatura, relaţia Arrhenius,

$$k=Ae^{-\frac{E}{RT}} \qquad (5.14)$$

pentru fiecare proces în parte:

$$k_i=Ae^{-\frac{E_i}{RT}};k_p=Ae^{-\frac{E_p}{RT}};k_t=Ae^{-\frac{E_t}{RT}} \qquad (5.14a)$$

respectiv pentru etapele de iniţiere, de propagare şi de terminare, rezultă că expresia constantei reacţiei de polimerizare este:

$$K=\frac{k_pk_i^{1/2}}{k_t^{1/2}} \qquad (5.15)$$

Deci,

$$Ae^{-\frac{E}{RT}}=\frac{A_p.A_i^{1/2}}{A_t^{1/2}}.e^{\frac{-E_p-\frac{E_i}{2}+\frac{E_t}{2}}{RT}} \qquad (5.16)$$

de unde rezultă:

$$E=\frac{E_i}{2}+E_p-\frac{E_t}{2} \qquad (5.17)$$

Experimental valoarea energiei de activare a procesului de polimerizare se poate determina pe cale grafică dependenţa ln$k$ de 1/T (reprezentarea Arrhenius). Pentru cei mai mulţi monomeri, energia care caracterizează etapa de propagare este de aproximativ 5-8kcal/mol, în timp ce energia necesară procesului de terminare se situează în domeniul de valori de la 0 la 2-3kcal/mol.

Calculul valorii diferenţei dintre energia de activare pentru etapa de propagare şi semivaloarea energiei de activare pentru etapa de terminare, $E_p-\frac{E_t}{2}$, conduce la valoarea energiei globale a procesului de polimerizare radioindusă. Rezultă faptul că reacţia de iniţiere prezintă o energie de activare nulă. Acest lucru este explicabil deoarece energia necesară ruperii legăturilor şi deci, formării radicalilor, provine de la radiaţiile incidente şi nu din mediul de reacţie. Numai în procesele clasice, acolo unde sunt folosiţi iniţiatori chimici este necesară în prima etapă o energie de activare care corespunde descompunerii termice a iniţiatorului.

Studiul polimerizării radioinduse a monomerilor vinilici constituie baza teoretică a aplicaţiilor industriale în cazul stirenului , a metacrilatului de metil, a acetatului de vinil şi a altor compuşi capabili să polimerizeze în medii omogene.

Polimerizarea stirenului

Polimerizarea stirenului este posibilă prin iradierea acestui compus atât cu radiaţii γ sau X cât şi cu electroni acceleraţi. La temperatura camerei reacţia de polimerizare decurge lent iar conversia stirenului este liniară (figura 5.1). După atingerea unui punct critic, conversia devine un proces accelerat. Perioada de depăşire a stadiului critic al procesului de transformare a stirenului depinde de doza debit şi de temperatură. Accelerarea procesului de polimerizare poate fi atribuită măririi vitezei de iniţiere, deoarece polistirenul produce radicali liberi cu viteză mai mare decât stirenul. Stirenul este mai stabil la acţiunea radiaţiilor ionizante decât polistirenul deoarece dubla legătură vinilică este conjugată cu nesaturarea din nucleul benzenic; toţi atomii de carbon se găsesc în acelaşi plan şi, datorită delocalizării electronilor π, orice exces de energie care caracterizează o stare excitată se va distribui omogen pe întreaga moleculă. In felul acesta numai o parte mică din energie va fi disponibilă pentru ruperea unei legături.

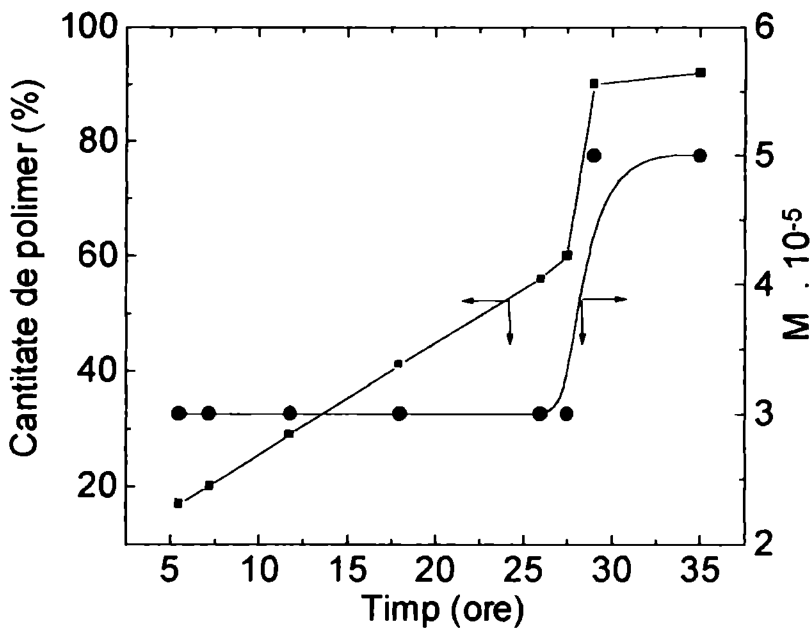


Figura 5.1. Variaţia conversiei şi a greutăţii moleculare a polimerului format prin iradierea γ a stirenului la temperatura de 72^{0}C şi o doză debit de 2,3 kG/h.

Contribuţia macromoleculelor de polistiren la viteza de polimerizare poate fi exprimată prin relaţia (5.18) care introduce randamentul radiochimic polimeric în viteza de iniţiere a procesului:

$$R_i = (G_M.[M] + G_P.[P]).I \qquad (5.18)$$

unde R_i este viteza de formare a radicalilor liberi, G_M şi G_P sunt randamentele de formare ale radicalilor din monomer, respectiv polimer, [M] şi [P] reprezintă concentraţiile de monomer, respectiv de polimer iar I este fluxul de iradiere. Când 50 % din stiren este consumat pentru a produce polistiren, viteza totală de iniţiere este de aproximativ 1,5 ori mai mare decât viteza de iniţiere determinată de monomerul pur.

Doza debit influenţează atât viteza de polimerizare datorită vitezei diferite de generare a unor cantităţi echivalente de radicali liberi, cât şi masa moleculară medie a produsului rezultat. O creştere a valorii de doză debit cu un ordin de mărime va conduce la o mărire a vitezei de polimerizare de două ori şi va produce o mărire a masei moleculare a polistirenului de 1,5 ori ceea ce explică opţiunea industrială pentru doze debit suficient de mari, de ordinul a 1kGy/s.

Efectul temperaturii asupra vitezei de polimerizare exprimat prin proporţionalitatea lor este rezultatul procesului de adiţie al radicalilor liberi la dublele legături ale moleculelor de monomer. Studiile cinetice ale polimerizării radiochimice a stirenului realizate în domeniul de temperatură de la 15^0C la 40^0Cau condus la o valoare a energiei de activare de 7,15 kcal/mol (30 kJ/mol). Aşa cum este de aşteptat greutatea moleculară medie creşte cu temperatura (tabelul 5.1). Se poate observa că la temperaturi mai mari creşterea masei moleculare medii are loc pe baza unui proces de transfer de lanţ de către monomer.

Tabelul 5.1. Influenţa temperaturii de reacţie asupra vitezei de polimerizare şi asupra greutăţii moleculare medii a polistirenului obţinut prin iradiere gama.

Doza debit (Gy/h)	Temperatura (^{0}C)	Viteza de polimerizare $(mol.l^{-1}.s^{-1}).\ 10^7$	Masa moleculară medie (M_n)
2465	- 18	24	19.000
1767	25	101	70.000
2279	72	584	280.000

Polimerizarea stirenului la temperaturi inferioare punctului său de topire (-35^0C) decurge cu o viteză mult mai mare decât s-ar fi aşteptat dacă se consideră energia de activare calculată pentru intervalul pozitiv de temperatură. Se poate presupune că în această situaţie o contribuţie esenţială o au reacţiile ionilor rezultaţi din traparea electronilor termalizaţi şi iniţierea unui mecanism de polimerizare anionică. Pentru determinarea vitezei de formare a radicalilor şi deci, a randamentului radiochimic, se poate porni de la relaţia (5.8) iar prin rearanjare se obţine viteza de iniţiere a procesului de polimerizare:

$$R_i = \frac{k_t}{k_p^2} \cdot \frac{R^2}{[M]^2} \qquad (5.19)$$

unde R_i este viteza de iniţiere a polimerizării, R este viteza de formare a radicalilor, k_p şi k_t sunt constantele de viteză pentru procesele de propagare, respectiv de terminare iar [M] este concentraţia de monomer. Raportul k_t / k_p^2 se poate calcula din determinări de greutate moleculară folosind relaţia (5.20):

$$\frac{1}{\overline{P_n}} = \frac{k_t}{2k_p^2} \cdot \frac{R}{[M]^2} + \frac{k_{transfer}}{k_p} \qquad (5.20)$$

In cazul neglijării procesului de transfer de lanţ, cel de al doilea termen din dreapta se anulează. Reprezentarea raportului $1/\overline{P}$ în funcţie de valoarea pantei dreptei exprimată de relaţia (5.20) (figura 5.2) va permite calcularea randamentului radiochimic de formare a radicalilor liberi.

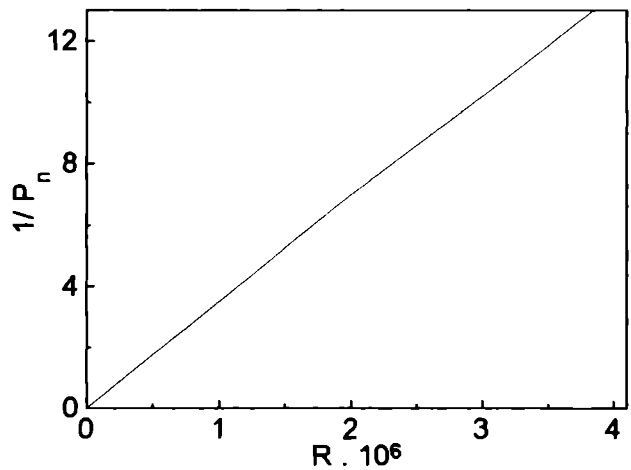


Figura 5.2. Reprezentarea valorii reciproce a gradului de polimerizare în funcţie de viteza de iniţiere radiochimică a polimerizării stirenului

Randamentul radiochimic de formare a radicalilor liberi se calculează după relaţiile (5.21) şi (5.22):

$$G_R^{stiren} = \frac{\phi_{stiren} \cdot [M].N_A \cdot 100}{1000.e_{stiren} \cdot \rho_{stiren}} \qquad (5.21)$$

$$\phi_{stiren} \cdot [M] = \frac{R_i}{I} \qquad (5.22)$$

unde R_i se calculează folosind formula (5.8) şi se exprimă în $mol.l^{-1}.s^{-1}.10^7$, ϕ_{stiren} este randamentul de formare a radicalilor liberi şi se exprimă în $mol.l^{-1}.Gy^{-1}$, I se exprimă în Gy/sec, e_{stiren} cantitatea de energie absorbită de compus pentru fiecare Gy ($e_{stiren} = 5,68.10^{13}$eV per gram) iar ρ_{stiren} reprezintă densitatea iniţială a stirenului.

Polimerizarea metacrilatului de metil

Polimerizarea metacrilatului de metil decurge ca şi în cazul stirenului, prin iniţiere radicalică. O caracteristică importantă a acestui proces este efectul formării gelului care induce în sistem un comportament autocatalitic. In primul stadiu al polimerizării procesul progresează lent cu o viteză constantă dar, la un anumit grad de conversie, viteza creşte brusc iar reacţia are o evoluţie explozivă. Aproape simultan, greutatea moleculară a polimerului creşte iar căldura degajată în proces nu mai poate fi preluată în exteriorul zonei de reacţie, ceea ce conduce la o supraîncălzire a amestecului de reacţie. Acelaşi fenomen a fost semnalat şi în cazul polimerizării acetatului de vinil sau a cloroprenului. De altfel, stirenul nu se comportă în mod similar chiar în situaţia unui grad ridicat de conversie.

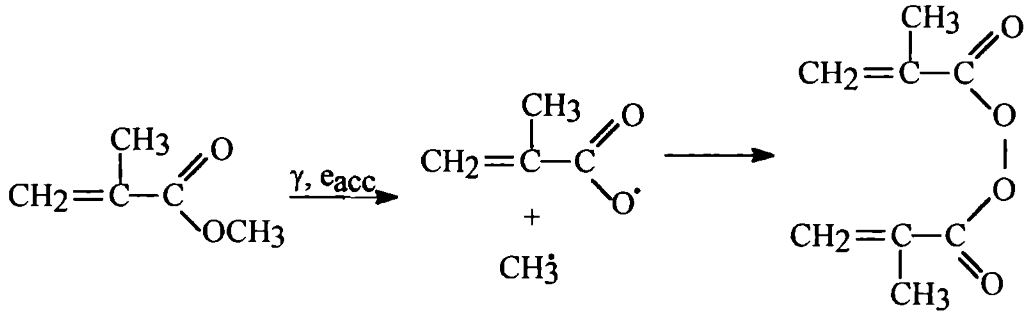
Temperatura de procesare joacă un rol foarte important atât asupra vitezei de polimerizare, cât, mai ales, asupra masei moleculare medii a produsului obţinut prin iradierea monomerului metilmetacrilat. In tabelul 5.2 sunt prezentate caracteristicile procesului de polimerizare a MMA care are loc la diferite doze debit sau la diferite temperaturi.

Tabelul 5.2.Influenţa parametrilor de iradiere asupra procesului de polimerizare a MMA

Doza debit (Gy/h)	Temperatura (^0C)	Viteza de polimerizare $(mol.l^{-1}.s^{-1}).10^6$	Masa medie numerică
2322	-18	72,5	70.000
	25	211	162.000
	70	499	260.000
28	30	44,5	340.000
	50	64	510.000
	70	104	670.000

In tabelul 5.2 se exprimă foarte clar efectul pe care doza debit o are asupra masei moleculare a polimetilmetacrilatului obţinut pe cale radiochimică. O doză debit foarte mică determină o viteză mică de polimerizare. In schimb, greutatea moleculară are o creştere spectaculoasă pentru aceeaşi temperatură de reacţie. O concentraţie locală mică de radicali favorizează formarea unui produs final cu masă moleculară foarte mare, conducând la o stabilitate mai mare a polimerului astfel fabricat. In procesul de polimerizare a metacrilatului de metil asemănarea sa structurală cu stirenul ar conduce la similitudini cu polimerizarea stirenului deoarece legătura dublă din MMA nu este conjugată cu restul moleculei. Astfel, polimerizarea nu va conduce la o reducere a stabilizării prin

rezonanță a speciilor primare excitate. Analiza valorilor pentru randamentele radiochimice de formare a radicalilor, G_R, pentru metacrilatul de metil și acetatul de vinil sugerează că legătura dublă nu este protejată, ceea ce demonstrează o susceptibilitate mărită la rupere. Polimerizarea MMA este inițiată de radicalii liberi formați în timpul radiolizei:



sau

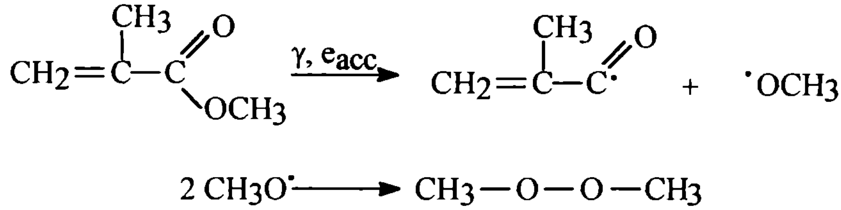


Figura 5.3. Mecanisme de inițiere a radiopolimerizării MMA

Efectul dozei debit asupra conversiei metacrilatului de metil este asemănătoare cu efectul semnalat în cazul polimerizării stirenului. Viteza de reacție este proporțională cu rădăcina pătrată a valorii de doză debit chiar dacă există mici abateri la valori mai mari de doză debit.

Studiile influenței temperaturii asupra desfășurării procesului de polimerizare a metacrilatului de metil au stabilit că energia de activare necesară are valoarea de 4,9 kcal/mol (20,5 kJ/mol) în concordanță foarte bună cu fotopolimerizarea acestui monomer. Reprezentarea Arrhenius pentru transformarea radiochimică a MMA în PMMA este prezentată în figura 5.4. Se poate observa că acest proces are loc într-un interval larg de temperatură, de la -18^0C la 70^0C.

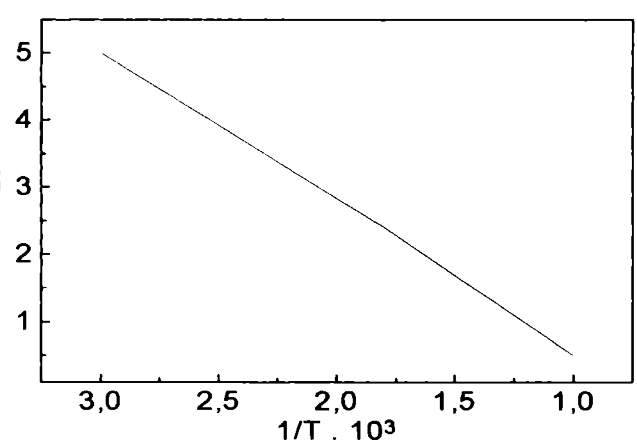


Figura 5.4. Reprezentarea Arrhenius pentru polimerizarea metacrilatului de metil.

Reacţiile care determină întreruperea formării lanţului macromolecular sunt recombinarea radicalică şi disproporţionarea. In acest fel relaţia care descrie variaţia gradului de polimerizare cu concentraţia monomerului (5.20) devine:

$$\frac{1}{\overline{P}} = \frac{2k_{td} + k_{tc}}{2k_p^2} \cdot \frac{R}{[M]^2} \qquad (5.23)$$

unde k_{td} şi k_{tc} sunt constantele de viteză pentru procesele de disproporţionare, respectiv combinare radicalică, iar constanta $K = (2k_{td} + k_{tc})/2k_p^2$ se poate afla din reprezentarea grafică a lui $1/\overline{P}_n$ în funcţie de viteza procesului de polimerizare analog situaţiei analizate la stiren. Deci, viteza de iniţiere a polimerizării MMA va fi:

$$R_i = \frac{k_{td} + k_{tc}}{k_p^2} \cdot \frac{R^2}{[M]^2} \qquad (5.24)$$

In felul acesta s-a putut calcula randamentul radiochimic de formare a radicalilor în radioliza metacrilatului de metil folosindu-se relaţia (5.21) cu o valoare identică pentru energia transferată unităţii de masă ($e_{MMA} = 5{,}68.10^{13}$eV per gram). Deci,

G_R = 11,5 radicali pentru 100 eV absorbiţi

In urma polimerizării MMA prin iradiere cu electroni acceleraţi folosindu-se pulsuri intense s-a constatat continuarea procesului după întreruperea iradierii. Acest post-efect a fost atribuit timpului lung de viaţă caracteristic intermediarilor radicalici formaţi, reacţia decurgând cel puţin încă patru-cinci zile, chiar la întuneric.

Alte procese de radiopolimerizare

Acetatul de vinil

Polimerizarea acestui monomer a relevat o dependenţă de ordinul II între viteza de conversie şi timpul de iradiere. Puritatea compusului iniţial face ca procesul să prezinte o perioadă de inducţie, după care procesul are loc accelerat. Randamentele de transformare a acetatului de vinil în produs polimeric sunt influenţate de prezenţa impurităţilor, astfel încât susceptibilitatea acestora la acţiunea radiaţiilor ionizante şi afinitatea lor pentru electroni vor determina valori diferite de conversie. Energia de activare calculată în cazul polimerizării acetatului de vinil este de 5,7 kcal/mol (23,88 kJ/mol).

Influenţa temperaturii de lucru asupra vitezei de radiopolimerizare a acetatului de vinil este redată în tabelul 5.3. Prin formarea progresivă a gelului mobilitatea radicalilor se micşorează astfel încât creşte gradul de conversie. Pe de altă parte, acumularea locală de radicali va conduce la reacţii întâmplătoare ale radicalilor ceea ce favorizează apariţia catenelor ramificate, fapt dovedit experimental.

Tabelul 5.3. Influenţa temperaturii de reacţie asupra vitezei de polimerizare şi asupra greutăţii moleculare medii a polivinil acetatului şi a alcoolului polivinilic obţinute prin iradiere gama. Doza debit 28,8 Gy/h

Temperatura (^{0}C)	Viteza de polimerizare (mol.l^{-1}.s^{-1}).10^6	Grad de polimerizare	
		Polivinilacetat	Polivinilalcool
30	188	13.000	5.200
50	320	9.100	4.600
70	536	4.400	2.500

Calculele cinetice efectuate pentru evaluarea gradului de polimerizare au permis stabilirea randamentului radiochimic de formare a radicalilor la valoarea

G_R(acetat de vinil) = 12 radicali pentru 100 eV de energie absorbită.

Butadiena

Polimerizarea butadienei în stare lichidă şi iniţiată de radiaţii gama are o viteză de conversie a monomerului de 10^{-8} mol.l^{-1}.s^{-1} la o doză debit de 0,83 Gy/h şi la temperatura de 15^{0}C. Dar acest proces poate fi realizat într-un interval larg de temperaturi, de la 0 la –195^{0}C. Cu cât temperatura este mai scăzută, cu atât vitezele procesului şi greutăţile moleculare medii ale produsului sunt mai mari. Din determinările structurale efectuate prin spectroscopie în infraroşu s-a constatat că raporturile dintre cantităţile de grupe *cis*-1,4, *trans*-1,4 şi duble legături 1,2 sunt aceleaşi ca în cazul polimerizării iniţiate cationic. Structura polimerului nu diferă semnificativ dacă procesul are loc în intervalul de temperatură de la 0 la –195^{0}C. Aceste aspecte sugerează existenţa unui mecanism cationic:

$$CH_2{=}CH-CH{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_2{=}CH-CH_2-CH_2^+$$

O aplicaţie a procedeului de polimerizare radioindusă este obţinerea polimerilor stereospecifici prin iradierea butadienei sau a unor derivaţi ai săi, dimetibutadiena sau diclorbutadiena în prezenţa ureei sau a tioureei. Procesele sunt complete pentru doze cuprinse între 100 şi 500 kGy.

Izoprenul

Izoprenul se polimerizează prin iradiere γ la temperaturi moderate şi la diferite doze debit. In tabelul 5.4 sunt prezentate valorile vitezelor de polimerizare la diferite doze debit. Se poate remarca faptul că nu există o proporţionalitate între valorile dozelor debit şi efectele lor asupra vitezelor de

polimerizare.

Tabelul 5.4. Valorile vitezelor de polimerizare ale izoprenului la diferite doze debit

Doza debit (Gy/h)	Viteza de polimerizare $(mol.l^{-1}.s^{-1}).10^{8}$
198	9
612	21
3950	52

O creştere a dozei de aproximativ şase ori măreşte viteza de polimerizare de numai 2,5 ori. Aceasta înseamnă că simultan cu procesul de polimerizare, reprezentat de reacţia de propagare, are loc şi un proces de degradare a macromoleculelor nou formate în sensul scăderii masei moleculare medii datorită scindării legaturilor mai slabe.

Experimentele realizate la temperatura de $-40^{0}C$ cu o doză debit γ de 1,26 MGy/h au condus la o viteză de conversie a izoprenului de 290.10^{-8} $mol.l^{-1}.s^{-1}$, ceea ce sugerează o valoare negativă a energiei de activare.

Capitolul VI.

RADIOPROCESAREA MONOMERILOR IN SISTEME DISPERSE

Radiopolimerizarea monomerilor vinilici în prezența unei alte substanțe, fie ea un al doilea monomer sau un solvent impune studierea ambelor tipuri de molecule în câmp de radiații şi interacțiunea dintre intermediarii proveniți din cei doi componenți ai sistemului. Un rol foarte important îl au vitezele de formare a radicalilor exprimate prin randamentele radiochimice şi viteza de consum a intermediarilor, ceea ce implică un studiu cinetic şi determinarea randamentului de producere a polimerului.

Din punct de vedere teoretic cazul cel mai simplu de polimerizare în soluție sub acțiunea radiațiilor ionizante este un sistem în care solventul nu participă la proces, el având numai rol de diluant. Dacă mediul de polimerizare nu este inert atunci el va contribui la procesul global al polimerizării cu o cantitate de radicali proporțională cu radiostabilitatea lui.

Viteza de polimerizare care poate fi exprimată prin viteza de consum a monomerului în care se include un termen reprezentând contribuția solventului în mecanismul de reacție:

$$R = \frac{k_p}{k_t^{1/2}}(I\phi_M)^{1/2}[M]^{3/2}\left(1 + \frac{\phi_S[S]}{\phi_M[M]}\right)^{1/2} \quad (6.1)$$

In relația (6.1) factorul

$$K = \frac{k_p}{k_t^{1/2}}(I\phi_M)^{1/2} \quad (6.2)$$

este o constantă caracteristică monomerului care se polimerizează şi care se regăseşte în expresia vitezei de polimerizare într-un mediu fără solvent, R_0:

$$R_0 = k_p k_t^{-1/2}(I\phi_M)^{1/2}[M_0]^{3/2} \quad (6.3)$$

Viteza relativă de polimerizare în soluție, R/R_0, este independentă de constanta K, deci de natura monomerului. In cazul în care concentrațiile se exprimă în fracții molare de monomer şi dacă se consideră volumele molare al monomerului şi al solventului, v_m şi respectiv v_s, atunci viteza relativă a procesului de polimerizare este descrisă de relația (6.4):

$$\frac{R}{R_0} = \left(\frac{1}{m + (1-m)\frac{v_S}{v_M}}\right)^{3/2}\left(1 + \frac{\phi_S}{\phi_M}\cdot\frac{1-m}{m}\right)^{1/2} m^{3/2} \quad (6.4)$$

Primul termen din dreapta egalității (6.4) este în cele mai multe situații aproape de unitate și își schimbă foarte puțin valoarea prin schimbarea concentrației de monomer.

In relația (6.1) apare o a doua constantă, raportul constantelor de viteză ϕ_M și ϕ_S exprimate în unități de doză: $\phi_{rel} = \phi_S / \phi_M$ care reprezintă contribuția solventului în raport cu monomerul la procesul de formare a copolimerului. In figura 6.1 sunt redate curbele teoretice de variație a vitezei relative de polimerizare în funcție de fracția molară a monomerului.

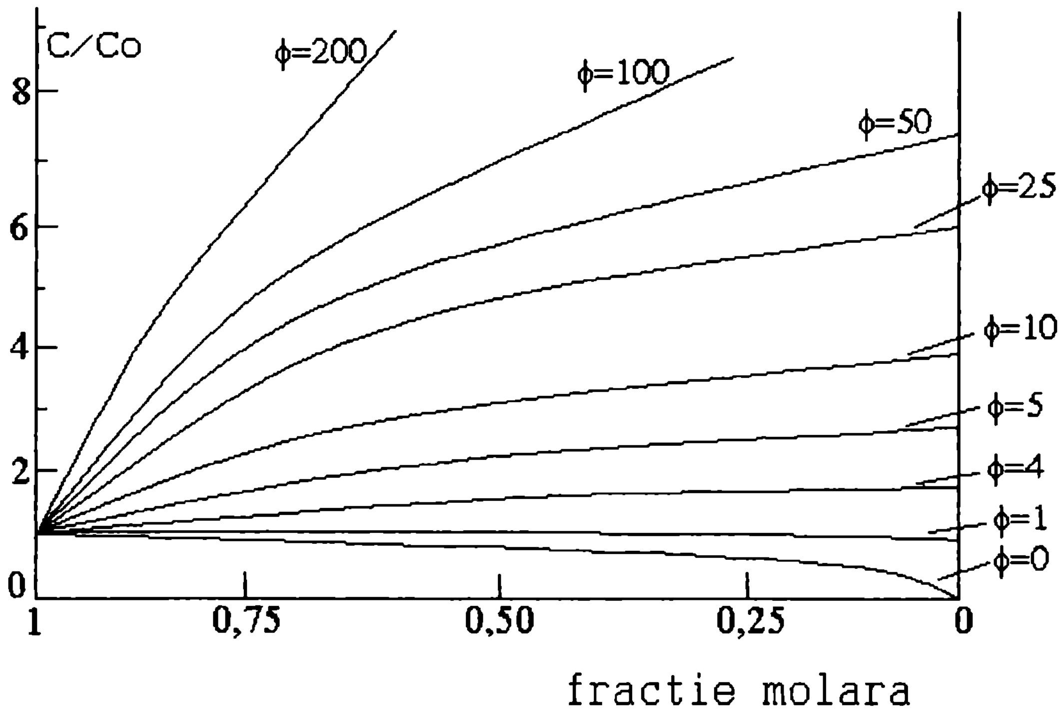


Figura 6.1. Dependențele teoretice ale vitezelor de polimerizare (C/C_0) de fracția molară a monomerului (m).

Așa cum de poate observa din figura (6.1) pentru o valoare a lui $\phi_{rel} > 6$, viteza de polimerizare în soluție este mai mare decât viteza aceluiași proces în solid; dacă $\phi_{rel} < 3$, viteza de polimerizare scade cu gradul de diluție.

Greutatea moleculară a unui polimer obținut prin radioprocesare poate fi determinată experimental sau se poate calcula cu relația (6.5):

$$\overline{P} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} (\phi_M . I)^{-1/2} [M]^{1/2} \left(1 + \phi_{rel} \frac{[S]}{[M]}\right)^{-1/2} \qquad (6.5)$$

Această relație este valabilă dacă se neglijează reacțiile de transfer in care sunt implicate moleculele de monomer și cele ale solventului. In caz general, relația are forma:

$$\frac{1}{\overline{P}} = \frac{k_t^{1/2}}{k_p} (\phi_M . I)^{1/2} [M]^{-1/2} \left(1 + \phi_{rel} \frac{[S]}{[M]}\right)^{1/2} + \frac{k_{trm}}{k_p} + \frac{k_{trs}}{k_p} \qquad (6.6)$$

In cele mai multe studii procesul polimerizării este caracterizat prin conversia procentuală, C, în locul vitezei de reacţie şi se exprimă în moli.l^{-1}.s^{-1}:

$$C = \frac{\Delta M}{M} 100 = K[M]^{1/2}\left(1 + \phi_{rel}\frac{[S]}{[M]}\right)^{1/2} \Delta t \qquad (6.7)$$

Dacă concentraţiile se exprimă în fracţii molare, atunci relaţia (6.7) devine:

$$C = K' m^{1/2}\left[1 + \phi_{rel}\frac{(1-m)}{m}\right]^{1/2} \Delta t \qquad (6.8)$$

Constanta K' poate fi eliminată prin utilizarea conversiei relative soluţie/solid:

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{1}{m + (1-m)\frac{v_S}{v_M}}\right)^{1/2} \left[1 + \phi_{rel}\frac{1-m}{m}\right]^{1/2} m^{1/2} \qquad (6.9)$$

Conversia monomerului în polimer poate fi interpretată în funcţie de parametrul ϕ_{rel}. Valoarea sa unitate delimitează două domenii pentru valorile de conversie: valorile supraunitare vor conduce la conversii mai avansate în soluţie decât în faza solidă, pe când valorile subunitare vor descrie conversii ale căror valori scad cu diluţia. Efectul de diluţie se poate interpreta prin aplicarea relaţiei care defineşte viteza de iniţiere a polimerizării:

$$R_i = (\phi_M[M] + \phi_S[S]).I \qquad (6.10)$$

semnificaţia termenilor fiind prezentată în capitolul IV, pagina 49. Din punct de vedere teoretic, în cazul aplicării acestei ipoteze la explicarea efectului diluţiei, dependenţa vitezei de iniţiere de compoziţia sistemului monomer/solvent expus radiaţiilor trebuie să fie liniară (figura 6.2). Curba 1 corespunde dependenţei de ordinul I a vitezei de iniţiere de compoziţie. Curbele 2 şi 3 se obţin în situaţiile în care au loc procese de transfer de lanţ: curba 2 reprezintă un proces de sensibilizare pe când curba 3 descrie un proces de dezactivare.

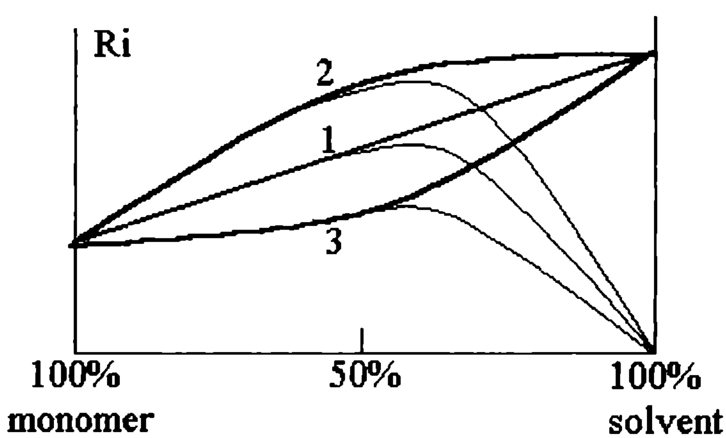


Figura 6.2. Dependenţa teoretică a vitezei de iniţiere a radiopolimerizării de compoziţie.

Efectele diferiţilor solvenţi asupra polimerizării stirenului sunt redate în figura 5.3, unde comportarea liniară a sistemelor este limitată de concentraţia de 20 % a stirenului. Pentru evaluarea gradului de conversie în domeniul de concentraţie a stirenului de la 100 % la 20 % exprimată în moli se poate aplica cu succes relaţia (5.9) deoarece gradul de diluţie permite neglijarea reacţiilor de transfer care ar modifica distribuţia energetică în soluţia expusă iradierii. Deci, se poate admite o "concentraţie critică" a stirenului de 20 moli % sub care începe să se manifeste interacţiunea dintre moleculele solventului care devin majoritare şi moleculele de stiren. In urma ciocnirilor dintre cele două tipuri de molecule vor rezulta cantităţi din ce în ce mai mari de radicali din solvent dacă diluţia este mai avansată.

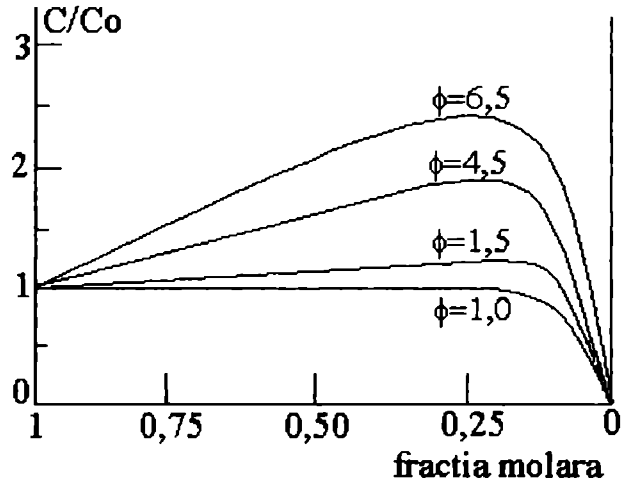


Figura 6.3. Vitezele relative de conversie ale stirenului dizolvat în benzen (1), xilen (2) şi etilbenzen (3)

Doza debit influenţează procesul de polimerizare în soluţie datorită vitezelor diferite de transfer energetic. In figura 6.4 sunt prezentate rezultatele experimentelor de polimerizare a stirenului în soluţii de toluen la diferite doze debit.

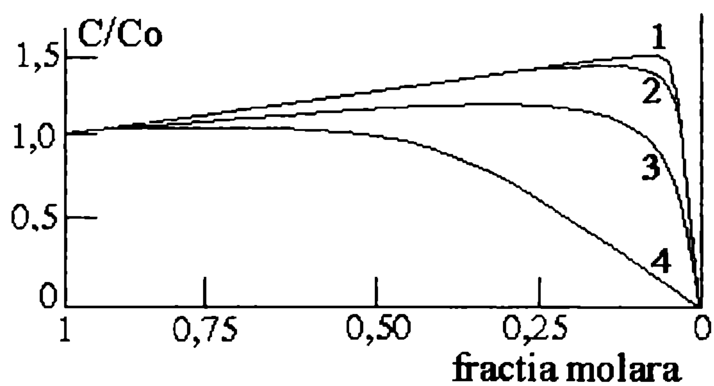


Figura 6.4. Vitezele relative de conversie ale stirenului în soluţii de toluen la diferite doze debit. (1) 0,47 Gy/h; (2) 0,83 Gy/h; (3) 30,6 Gy/h; (4) 207,4 Gy/h.

Se poate remarca scăderea semnificativă a "concentrației critice" cu mărirea dozei debit. Deşi prin proporționalitatea dintre concentrația radicalilor la doze debit superioare şi probabilitatea mai mare de ciocnire a lor cu moleculele solventului ar trebui să scadă "concentrația critică", experimental s-a obținut un efect contrar care nu a fost încă explicat.

Valorile randamentelor de formare a radicalilor din solvenți se pot calcula din relația (6.11), o formă derivată a expresiei (5.21)

$$G_R^S = G_R^M \cdot \phi_{rel} \cdot \frac{[S]}{[M]} \cdot \frac{\rho_M}{\rho_S} \cdot \frac{e_M}{e_S} \qquad (6.11)$$

unde semnificațiile mărimilor sunt menționate în capitolul V, pagina 60. De altfel, fiecare solvent prezintă o valoare proprie a randamentului de formare a radicalilor influențând vitezele de obținere a polimerilor în timpul radiolizei. In tabelul 6.1 sunt prezentate câteva valori caracteristice celor mai utilizați solvenți în obținerea polistirenului pe cale radiochimică

Tableul 6.1. Vitezele relative de producere a radicalilor liberi şi randamentele de formare a radicalilor în câțiva solvenți aromatici

Solvent	ϕ_{rel}	G_R
Stiren	-	0,69
Benzen	0,95	0,74
	1,0	0,78
	3,1	2,30
Toluen	1,45	1,10
	1,55	1,20
m-Xilen	4,5	2,80
Etilbenzen	6,5	4,00

Pentru a sublinia aportul solventului în procesul de polimerizare cu radiații de mare energie în tabelul 6.2 se prezintă randamentele radiochimice ale unor solvenți halogenați folosiți în producerea polistirenului prin iradiere cu radiații ionizante.

Un exemplu care ilustrează independența vitezei relative de polimerizare de gradul de diluție al mediului de reacție este procesul de formare a polimetilmetacrilatului inițiat de radiații gama. In figura 6.5 este prezentată comportarea soluțiilor de metilmetacrilat în acetat de etil la un raport unitar al vitezei relative de producere a radicalilor în monomer şi în solvent ($\phi_{rel} = 1$). Proporționalitatea dintre viteza relativă de polimerizare şi fracția molară a monomerului se explică

prin efectul de diluţie pe care îl produce acetatul de etil. Nu este exclusă intervenţia solventului în procesul de polimerizare sub forma unei acţiuni catalitice.

Tabelul 6.2. Vitezele relative de producere a radicalilor liberi şi randamentele de formare a radicalilor în câţiva solvenţi halogenaţi

Solvent	ϕ_{rel}	G_R	
Clorura de etil	6	6,7	
Clorura de butil	5,5	3,5	
Clorura de ciclohexil	22	13,0	
Clorbenzen	11	8,0	
o-Diclorbenzen	44	22,3	
Bromură de etil	20	11,8	
	7	4,1	

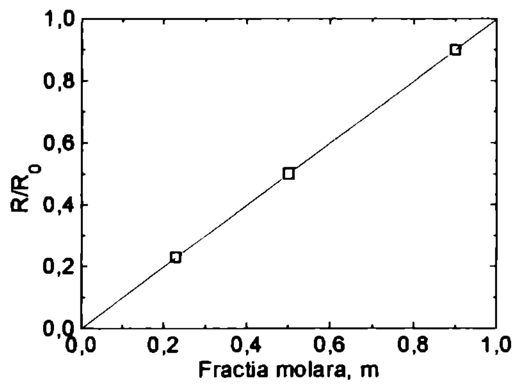


Figura 6.5. Vitezele relative de polimerizare ale MMA în soluţii de acetat de etil în funcţie de fracţia molară a monomerului.

Radiopolimerizarea unor soluţii care conţin două tipuri de monomeri constituie un proces mult mai complex datorită formării simultane a radicalilor liberi din ambele componente ale sistemului. In această situaţie formarea radicalilor liberi nu se poate exprima simplist numai printr-o sumă de randamente radiochimice individuale, ci şi printr-un termen care să ilustreze concentraţia relativă a monomerilor ca o măsură a gradului de transfer energetic efectuat prin ciocniri moleculare între diferitele entităţi existente în sistem.

Schema procesului de transfer energetic considerat ca proces principal al formării radicalilor la care participă moleculele excitate A* şi B*, intermediarii majoritari ai radiolizei este prezentată în figura 6.6. In această schemă sunt luate în consideraţie toate căile prin care se formează radicalii liberi ca intermediari în procesul de polimerizare, precum şi modalităţile de consum prin care

aceştia interacţionează sau prin care vitezele proceselor intermediare influenţează concentraţii momentane ale radicalilor liberi.

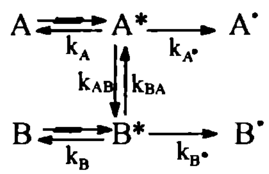


Figura 6.6. Schema proceselor cinetice de transfer.

In acest proces putem considera că monomerul A este mai stabil la acţiunea radiaţiilor decât compusul B. Această ipoteză se traduce prin relaţia: $k_{A\cdot}/(k_A + k_{A\cdot}) < k_{B\cdot}(k_B + k_{B\cdot})$. In schema de reacţie (figura 6.5) procesul de dezactivare este:

$$B \longrightarrow B^* \longrightarrow A^* \longrightarrow A^\cdot \qquad (6.12)$$

în timp ce reacţia (5.13) este un proces de sensibilizare:

$$A \longrightarrow A^* \longrightarrow B^* \longrightarrow B^\cdot \qquad (6.13)$$

Folosirea procedeului stării staţionare intermediarilor A* şi B* este redată de relaţiile:

$$KI[A] + k_{BA}[B^*][A] = k_A[A^*] + k_{A\cdot}[A^*] + k_{AB}[A^*][B] \qquad (6.14)$$

şi

$$KI[B] + k_{AB}[A^*][B] = k_B[B^*] + k_{B\cdot}[B^*] + k_{BA}[B^*][A] \qquad (6.15)$$

unde K este o constantă care depinde numai de unităţile în care este exprimată doza debit I.

Dacă se consideră că etapa de transfer energetic este cea mai rapidă din ansamblul proceselor implicate în radiopolimerizare, atunci:

$$k_{BA}[B^*][A] = k_{AB}[A^*][B] \qquad (6.16)$$

In aceste condiţii, prin însumarea relaţiilor (5.14) şi (5.15) se obţine:

$$KI([A]+[B]) = (k_A + k_{A\cdot})[A^*] + (k_B + k_{B\cdot})[B^*] \qquad (5.17)$$

Din relaţiile (5.16) şi (5.17) se obţin:

$$[A^*] = \frac{KI([A]+[B])k_{BA}[A]}{(k_A + k_{A\cdot})k_{BA}[A] + (k_B + k_{B\cdot})k_{AB}[B]} \qquad (5.18)$$

$$[B^*] = \frac{KI([A]+[B])k_{AB}[B]}{(k_A + k_{A\cdot})k_{BA}[A] + (k_B + k_{B\cdot})k_{AB}[B]} \qquad (5.19)$$

Viteza de producere a radicalilor pentru compusul A este:

$$R_{A\cdot} = k_{A\cdot}[A^*] = \frac{KI([A]+[B])k_{A\cdot}k_{BA}[A]}{(k_A + k_{A\cdot})k_{BA}[A] + (k_B + k_{B\cdot})k_{AB}[B]} \qquad (5.20)$$

care se mai poate scrie sub forma:

$$R_{A\cdot}=\frac{KI([A]+[B])k_{A\cdot}/(k_A+k_{A\cdot})}{1+\{(k_B+k_{B\cdot})k_{AB}[B]/(k_A+k_{A\cdot})k_{BA}[A]\}} \tag{5.21}$$

Raportul $k_{A\cdot}/(k_A+k_{A\cdot})$ reprezintă probabilitatea de formare a radicalilor liberi A˙ din starea excitată A* în timpul radiolizei numai din compusul A (compusul în stare pură). Acest raport este echivalent cu constanta de viteză ϕ_A pentru producere a radicalilor liberi din A. Raporturile $k_{AB}/(k_A+k_{A\cdot})$ şi $k_{BA}/(k_B+k_{B\cdot})$ semnifică probabilităţile de transfer ale stării excitate de la A* la B şi respectiv de la B* la A. Dacă aceste probabilităţi le notăm cu P, atunci,

$$R_{[A\cdot]}=\frac{KI([A]+[B])\phi_A}{1+\{P_{AB}[B]/P_{BA}[A]} \tag{6.22}$$

In mod analog se poate obţine viteza de formare a radicalilor liberi din compusul B:

$$R_{[B\cdot]}=\frac{KI([A]+[B])\phi_B}{1+\{P_{BA}[A]/P_{AB}[B]} \tag{6.23}$$

Viteza totală de producere a radicalilor liberi va fi suma celor două expresii, (6.22) şi (6.23):

$$R_{[R\cdot]}=KI([A]+[B])\left[\frac{\phi_A}{1+\{P_{AB}[B]/P_{BA}[A]}+\frac{\phi_B}{1+\{P_{BA}[A]/P_{AB}[B]}\right] \tag{6.24}$$

Dacă raportul P_{AB}/P_{BA} este unitar, atunci relaţia (6.24) se reduce la forma:

$$R_{[R\cdot]}=KI(\phi_A[A]+\phi_B[B]) \tag{6.25}$$

relaţie care se aplică sistemelor în care reacţiile de transfer se neglijează.

Relaţia (6.24) se poate transforma în forma:

$$R_{[R\cdot]}=\phi_A I([A]+[B])\frac{1+\phi_{rel}P_{rel}[B]/[A]}{1+P_{rel}[B]/[A]} \tag{6.26}$$

Dacă relaţia (6.26) se particularizează pentru sistemele monomer/solvent atunci ea devine:

$$R=\frac{k_p}{k_t^{1/2}}(\phi_M I)^{1/2}[M]^{3/2}\left(1+\frac{[S]}{[M]}\right)^{1/2}\left(\frac{1+\phi_{rel}P_{rel}[S]/[M]}{1+P_{rel}[S]/[M]}\right)^{1/2} \tag{6.27}$$

Dacă se exprimă raportul vitezelor de polimerizare în soluţie, R şi în monomerul pur, R_0, se obţine:

$$\frac{R}{R_0}=\left[\frac{1}{m+(1-m)\frac{v_S}{v_M}}\right]^{3/2}\left[\frac{1+\phi_{rel}P_{rel}(1-m)/m}{1+P_{rel}(1-m)/m}\right]^{1/2} m \tag{6.28}$$

Pentru a demonstra implicarea procesului de transfer în mecanismul polimerizării sub acţiunea radiaţiilor ionizante se va analiza exemplul polimerizării stirenului în soluţii de cloroform. In figura (6.7) sunt prezentate variaţia vitezelor relative ale polimerizării stirenului în soluţie de cloroform cu fracţia molară a monomerului. Dacă se aleg valorile $\phi_{rel}=17$ şi $P_{rel}=10$, atunci se

obţine o concordanţă foarte bună între datele experimentale şi evaluarea teoretică conform relaţiei (6.28). Efectul dezactivator al solventului poate fi sesizat din figura (6.7) în care creşterea fracţiei molare a solventului în detrimentul monomerului conduce la o scădere accentuată a randamentului de formare a radicalilor, G_R.

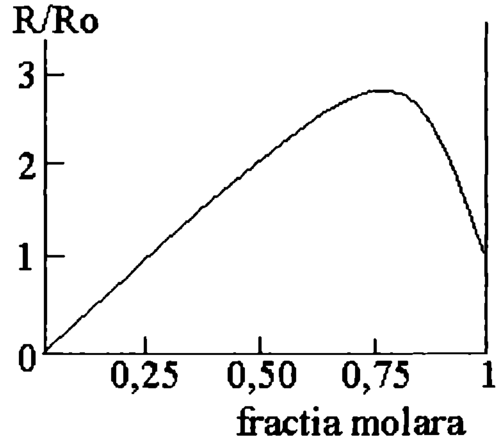


Figura 6.7. Vitezele relative ale polimerizării stirenului în soluţii de cloroform în funcţie de fracţia molară a stirenului ($\phi_{rel} = 17$ şi $P_{rel} = 10$).

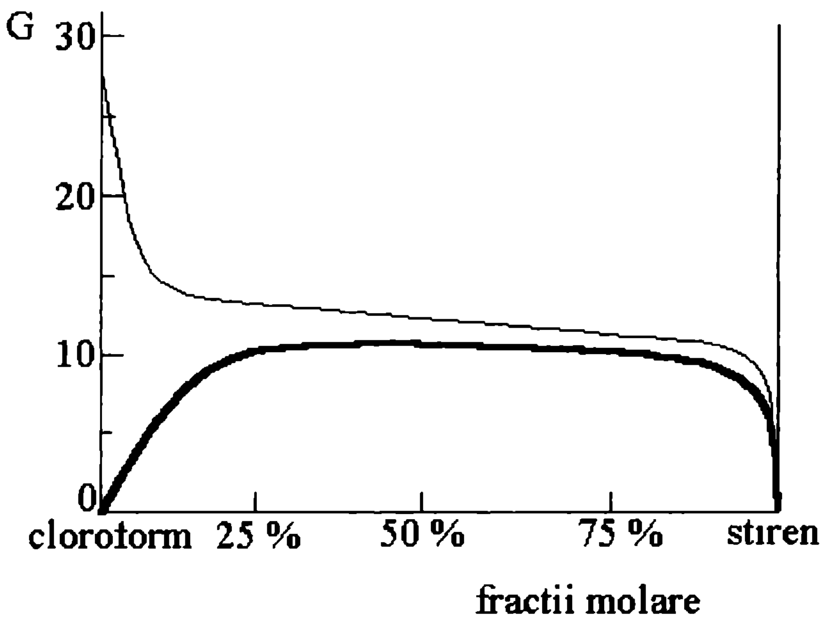


Figura 6.8. Valorile randamentelor radiochimice de formare a radicalilor în sistemele metilmetacrilat/tetraclorură de carbon. Linia subţire este rezultatul determinărilor cu DPPH

Un alt caz în care solventul modifică viteza de polimerizare a monomerului este descris de comportarea metilmetacrilatului în soluţii de tetraclorură de carbon. Acest solvent este un compus care sensibilizează într-o măsură foarte mare radioprocesarea metilmetacrilatului. In figura (6.8) se prezintă valorile randamentului radiochimic de formare a radicalilor liberi în soluţii de MMA în CCl_4. Curba plină prezintă o valoare constantă până la o concentraţie a solventului de aproximativ

40 %. Acest lucru demonstrează acţiunea de sensibilizare a procesului de generare a radicalilor liberi. Prin introducerea în mediul de polimerizare a unui captor de radicali, de exemplu DPPH, scăderea randamentului G_R devine semnificativă, de la valoarea iniţială de 19,2 la o valoare finală de 11,3 pe tot domeniul de concentraţii ale componentelor soluţiei.

Procesul de polimerizare a acetatului de vinil în tetraclorură de carbon este un caz tipic pentru demonstrarea efectului diluţiei în polimerizarea sub influenţa radiaţiilor ionizante. In figura 6.9 sunt comparate valorile G_R pentru acetatul de vinil obţinute pe diferite căi: curba (1) – din date cinetice de polimerizare şi curba (2) - din determinări obţinute în prezenţa DPPH. Se poate remarca scăderea accentuată a randamentului la concentraţii mari de CCl_4 datorită procesului de transfer al energiei de la moleculele excitate ale monomerului la moleculele solventului producându-se o diminuare foarte pronunţată a vitezei de producere a polimerului.

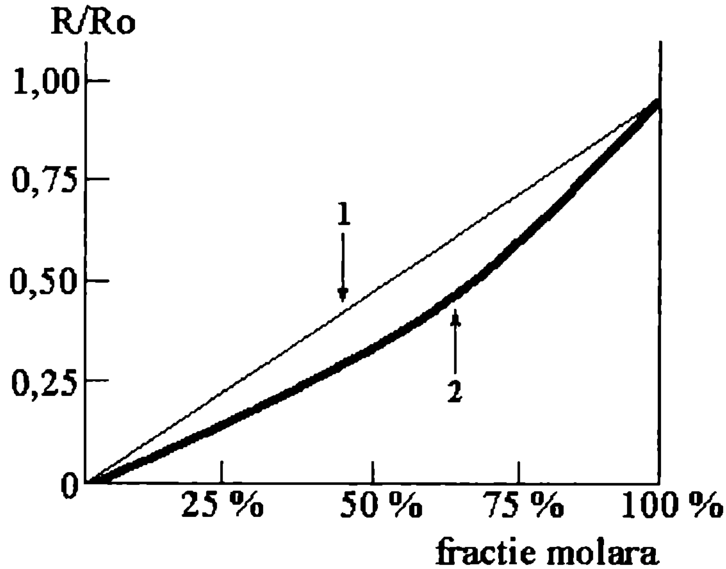


Figura 6.9. Valorile G_R pentru polimerizarea acetatului de vinil în CCl_4 în funcţie de fracţia molară a componentelor

In prezenţa DPPH experimentele au demonstrat că procesul se dezactivare are loc într-o proporţie foarte redusă ceea ce poate fi explicat prin stabilitatea pronunţată a radicalilor $CCl_3^{\cdot}$ rezultaţi fie din radioliza tetraclorurii de carbon, fie din ruperea unei legături C-Cl într-o moleculă excitată de CCl_4 apărută în urma transferului energiei de excitare.

Capitolul VII.

PRODUCEREA COPOLIMERILOR GREFAŢI ÎN CÂMP DE RADIAŢII IONIZANTE

Polimerizarea mai multor unităţi monomerice diferite prezente în mediul de iradiere conduce la o asociere întâmplătoare a acestor molecule, astfel încât succesiunea unităţilor din componenţa macromoleculelor cu formula generală A_xB_y poate fi aleatoare (figura 7.1a). Dacă însă structura macromoleculelor respectă o anumită ordine în care reacţionează, atunci se pot obţine polimeri grefaţi cu structuri de tipul reprezentat în figura 7.1b sau polimeri bloc cu configuraţia din figura 7.1c.

—A—A—B—B—A—B—A—A—B—A—B— (a)

—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—
|
B—B—B—B—B—B—B— (b)

—A—A—A—A—A—A—B—B—B—B—B—B— (c)

Figura 7.1. Succesiunea unităţilor structurale în copolimeri

Un copolimer grefat poate că prezinte proprietăţi intermediare între valorile caracteristice celor doi polimeri puri ceea ce se obţine în mod curent în metalurgie, în cazul aliajelor. Copolimerul atactic posedă proprietăţi intermediar-aleatoare, care nu urmează legea aditivităţii, în sensul nerespectării raportului stoechiometric între cantităţile monomerilor şi, implicit, proprietăţile materialului care rezultă pot fi destul de diferite în raport cu componentele de iniţiale. Copolimerii grefaţi pot fi obţinuţi pe mai multe căi:

- polimerizarea prin adiţie a unui monomer vinilic B iniţiată de polimerul A_x,
- combinarea a doi radicali liberi macromoleculari A_x şi B_y,
- policondensarea unui monomer B pe o grupă activă a polimerului A_x,
- condensarea a două macromolecule A_x şi B_y care conţin grupe funcţionale care pot reacţiona.

Ultimul mod de producere a copolimerilor grefaţi enunţat anterior se poate realiza prin combinarea a două macromolecule diferite pe care în urma acţiunii radiaţiilor de mare energie apar poziţii active. Aceste puncte de reacţie fac posibile:

- grefarea directă a unui monomer vinilic pe o macromoleculă a unui polimer,
- grefarea pe polimeri care prezintă grupe peroxi apărute în timpul radiolizei,
- grefarea iniţiată de radicali trapaţi,
- coreticularea a doi polimeri diferiţi prin formarea de punţi intermoleculare.

(a) *Grefarea directă a unui monomer vinilic pe un polimer.*

Producerea radicalilor liberi prin acţiunea radiaţiilor de mare energie reprezintă procesul premergător grefării, el fiind urmat de o reacţie de polimerizare radicalică. Pentru un grad de conversie de 50 %, jumătate din mediul de iradiere este faza polimerică, ceea ce creează premiza formării de poziţii radicalice noi, capabile să reacţioneze cu radicalii liberi generaţi de monomer. In acest fel, monomerul este homogrefat pe propriul polimer. In principiu, se formează un polimer ramificat. Dacă iradierea continuă, în funcţie de structura chimică a polimerului, acesta se poate radioreticula sau radiodegrada. In figura 7.2 este redată variaţia conversiei unui monomer în funcţie de doză, delimitându-se domeniile de existenţă a polimerului în funcţie de procesul predominant care are loc la dozele respective.

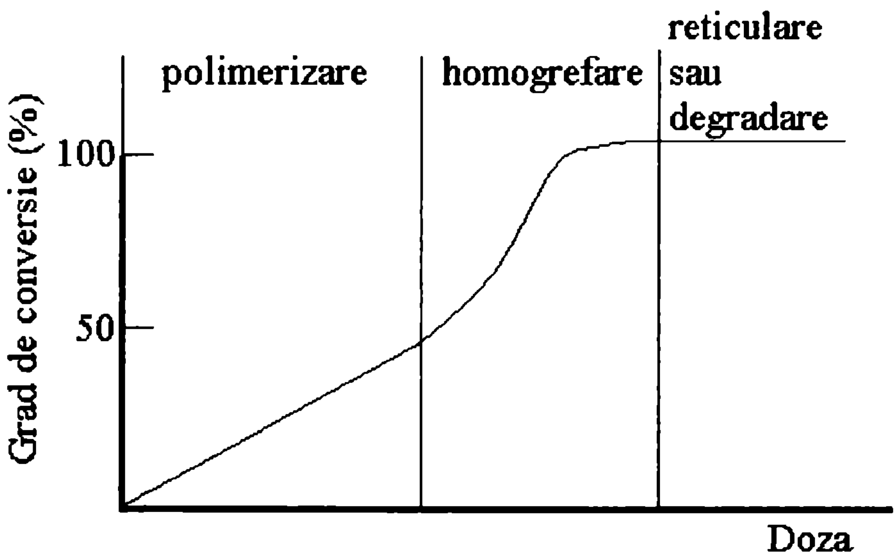


Figura 7.2. Variaţia conversiei unui monomer în funcţie de doză

Dacă în sistemul supus iradierii se găseşte un monomer de alt tip decât cel de la care s-a iniţiat polimerizarea monomerului de bază, atunci se poate forma un copolimer grefat, aşa cum se sugerează prin intermediul figurii 7.3.

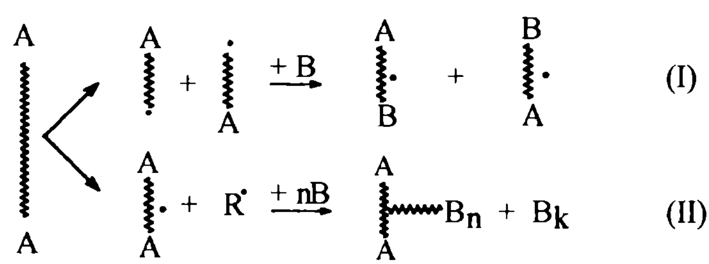


Figura 7.3. Schema procesului de obţinere a copolimerului grefat

Pentru polimerii care se degradează sub acţiunea radiaţiilor ionizante, reacţia (I) este mai probabilă decât cea de a doua permiţând formarea unui copolimer bloc. Dacă însă se porneşte de la

un polimer radioreticulabil atunci reacţia (II) este calea cea mai probabilă pentru obţinerea unui material grefat în cantitate egală cu cea de homopolimer. Simultan poate apare un homopolimer dacă se ia în considerare procesul radiolitic al monomerului B:

$$B \xrightarrow{e_{acc},\gamma} R^{\bullet} \xrightarrow{+nB} B_j$$

Deci, urmarea acestui proces este formarea unui al doilea homopolimer. In scopul reducerii cantităţii homopol3 imerul B_j, în amestecul de reacţie se va introduce o cantitate mică de monomer B sau polimerul iniţial se îmbibă cu monomerul B. O reducere prea mare a raportului de concentraţii a polimerului AA şi a monomerului B va afecta desfăşurarea ulterioară a grefării datorită modificării vâscozităţii sistemului, influenţând în mod decisiv viteza de propagare a lanţului, lungimea lanţurilor grefate, concentraţia macromoleculelor ramificate şi, în esenţă, masa moleculară a produsului rezultat.

(b) *Grefarea pe polimerul cu grupe peroxi radiolitice.*

Prezenţa oxigenului în masa de polimer supus grefării conduce la formarea de molecule care prezintă grupe peroxi. Acestea intră în reacţie cu monomerul B formând homopolimerul grefat. Procesul de grefare poate avea loc prin intermediul peroxizilor (a), cât şi prin cel al hidroperoxizilor (b) (figura 7.4).

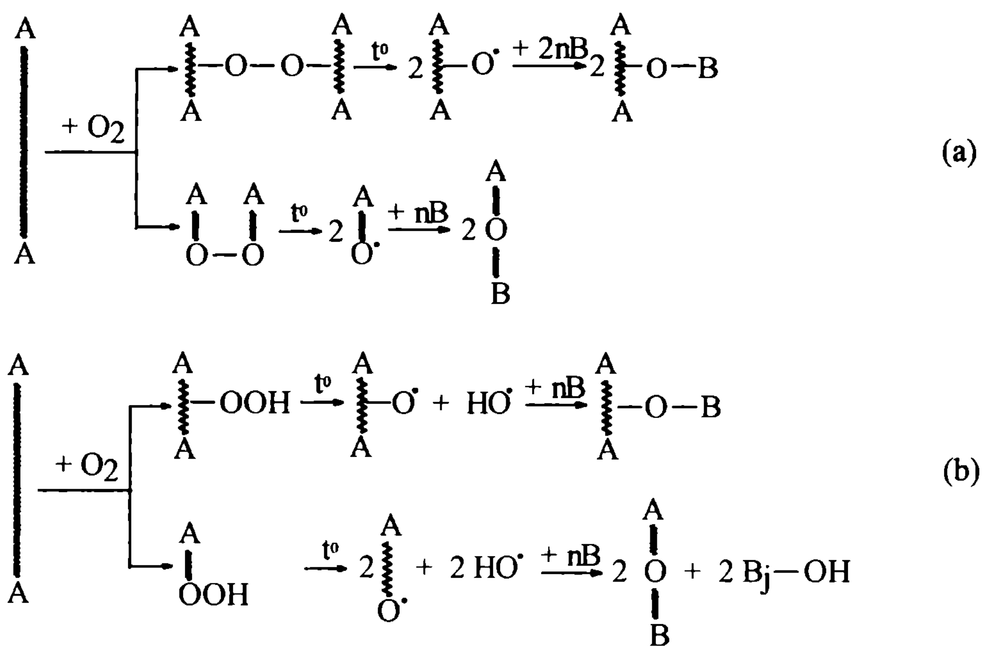


Figura 7.4. Procese de grefare prin intermediul peroxizilor (a) şi al hidroperoxizilor (b)

Se poate observa că disocierea termică a hidroperoxidului conduce la cantităţi echivalente de molecule de homopolimer şi de copolimer grefat. Dacă polimerizarea monomerului B este iniţiată

de radicali hidroxil, atunci acest neajuns se poate minimaliza prin suprapunerea unei reacţii redox, care să scoată radicalii OH din sistem:

$$A_X\text{—}OOH + Fe^{2+} \longrightarrow A_X\text{—}O^{\bullet} + Fe^{3+} + HO^{\cdot}$$

La procesul de grefare pot participa şi alţi intermediari rezultaţi din procesul de radiodegradare oxidativă a polimerului, cum ar fi ROOR, ROOH sau H_2O_2.

(c) *Grefarea iniţiată de radicali liberi trapaţi.*

Radicalii trapaţi sunt prezenţi în majoritatea polimerilor iradiaţi datorită unei configuraţii de înfăşurare a macromoleculelor şi a mobilităţii scăzute a unor radicali cu mase moleculare mari. Rezultă că această metodă este adecvată obţinerii polimerilor cu o cantitate mare de fază cristalină sau pentru producerea polimerilor în stare sticloasă. In acest fel, timpul de viaţă al radicalilor liberi se măreşte semnificativ la temperaturi scăzute.

Acestui mod de grefare îi este favorabilă absenţa oxigenului, deoarece acesta acţionează ca un captor de radicali, consumându-i şi generând radicali peroxil care sunt promotori ai degradării oxidative.

In cazul când se doreşte o grefare pe suprafaţa unui obiect de natură polimerică este indicat să se iradieze suprafaţa respectivă pe care a fost depus un anumit compus. Acesta trebuie să fie capabil să extragă atomi de hidrogen sau alţi atomi rezultaţi din ruperea legăturilor pentru a micşora probabilitatea de recombinare a radicalilor pe căi defavorabile grefării. Acest tip de efect indirect a fost pus în evidenţă prin utilizarea soluţiilor apoase de apă oxigenată drept agent de activare.

(d) *Grefarea prin coreticularea a doi polimeri.*

O metodă foarte simplă de grefare sub acţiunea radiaţiilor ionizante este coreticularea unui amestec omogen de doi polimeri. Dacă ambii compuşi macromoleculari sunt radioreticulabili, atunci mecanismul de grefare poate fi descris de procesele din figura 7.5.

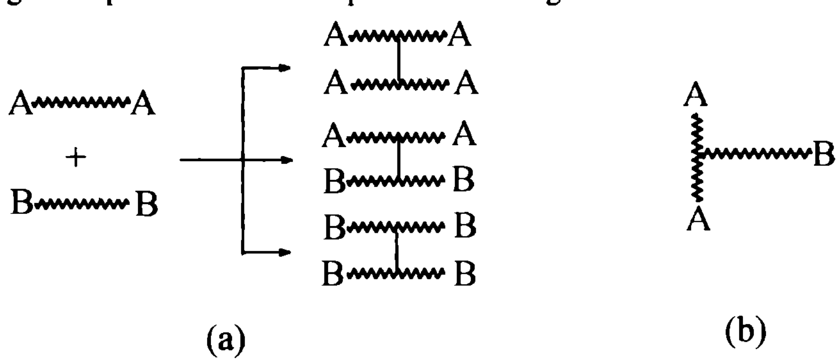


Figura 7.5. Moduri de grefare prin iradierea unui amestec omogen de doi polimeri

In principiu, dacă ambii polimeri sunt radiodegradabili, atunci randamentul de grefare este foarte scăzut datorită instabilității la radiațiilor de mare energie a materialelor inițiale sau a produsului final.

Pentru realizarea unui randament ridicat de grefare este absolut necesar ca în stadiul inițial amestecul celor doi polimeri să fie intim şi omogen pentr.u a se obține o distribuție uniformă a centrilor activi de reacție în toată masa procesată. Metodele industriale cele mai folosite pentru realizarea amestecurilor izotrope de polimeri sunt vălțuirea pe role calde şi extruderea sau, cu o eficiență mult mai mare, dar, din păcate, mai costisitoare, evaporarea unui solvent care să aducă cele două componente în stare de miscibilitate perfectă. O alternativă la aceste procedee poate fi aleasă coreticularea în soluție, deoarece solventul poate participa prin formarea de radicali proprii care să inițieze formarea radicalilor din macromoleculele polimerilor amestecați. Această metodă nu poate să conducă la o grefare totală a polimerilor datorită reacțiilor de recombinare între radicalii identici prin care se reduce randamentul de grefare. In consecință, valoarea acestuia poate fi de aproximativ 30 %. In procesul de radiogrefare. radicalii provin din ambele componente ale sistemului: polimer şi monomer. Din punct de vedere cinetic, vitezele de producere a radicalilor liberi sunt ilustrate de reacțiile (7.1) şi (7.2):

Reactie	viteza	
$A_X \rightsquigarrow 2P$ sau $R_1 + R_2$	$\phi A_x[A_X]I$	(7.1)
$B \rightsquigarrow 2R'$ sau $R'_1 + R'_2$	$\phi B[B]I$	(7.2)

unde ϕ_{A_x} şi ϕ_B sunt randamentele de formare ale radicalilor liberi proveniți de la polimerul A_x şi respectiv, de la monomer, exprimate în moli de radicali.$l^{-1}.Gy^{-1}$; I este doza debit care trebuie exprimată în $Gy.s^{-1}$. Transformarea randamentelor de formare a radicalilor liberi în randamente radiochimice se poate realiza folosind expresia (7.3):

$$G_R(x) = \frac{\phi_x[X].N_A.100}{1000.\rho_x.e_x} \qquad (7.3)$$

unde ϕ_x este randamentul de formare a radicalilor ($mol.l^{-1}.Gy^{-1}$), N_A este numărul lui Avogadro ($6{,}023.10^{23}$ $g.mol^{-1}$), ρ_x este densitatea mediului de iradiere ($g.l^{-1}$) şi e_x este cantitatea de energie absorbită pentru o doză de expunere de 1Gy.

Dacă $\phi_{A_x} >> \phi_B$ şi deci, $[A_x] >> [B]$, atunci procesul de grefare conduce la formarea unei cantități mari de homopolimer. Pentru cazurile în care randamentul de formare a radicalilor din polimerul A_x este mult mai mare decât valoarea similară pentru monomer randamentele de grefare ating valori ridicate. In tabelul 7.1 sunt prezentate valori ale randamentelor radiochimice de polimerizare pentru o serie de monomeri uzuali în practica radiochimică de grefare la scară industrială, valori care semnifică aportul componentului minoritar într-un proces de grefare în câmp

de radiaţii ionizante. Valorile mari ale randamentelor de formare a radicalilor determină în mod implicit eficienţa procesului de grefare. Este de preferat cazul unui randament mare ca în situaţia acetatului de vinil sau al clorurii de vinil pentru a se obţine o cantitate mare de fracţie grefată.

Tabelul 7.1. Randamente de formare a radicalilor liberi pentru o serie de monomeri folosiţi în procese de grefare radiochimică.

Monomer	Randament radiochimic, G_R
Stiren	0,69
Etilenă	~ 4
Acrilonitril	5,60
Metacrilat de metil	6
Acrilat de metil	6,30
Acetat de vinil	12,0
Clorură de vinil	~ 10

In desfăşurarea proceselor de grefare cu radiaţii de mare energie trebuie să se evalueze cu destulă exactitate influenţa radiaţiilor asupra monomerului, deoarece stabilitatea lui influenţează în mod decisiv structura materialului polimeric obţinut în final.

Numărul şi lungimea ramificaţiilor grefate sunt determinate de doză şi respectiv, de doza debit. Astfel, un polimer care are o valoare G_R de 6 şi o masă moleculară medie de 500.000 are nevoie de o doză de 3 kGy pentru a forma un radical liber pentru fiecare moleculă. In acest fel, această doză poate iniţia polimerizarea datorită faptului că monomerul B poate fi convertit gradat în radicali care se consumă cu o viteză comparabilă prin ataşarea lor la moleculele polimerului A_x.

Doza debit este factorul care influenţează viteza de iniţiere a polimerizării lui B şi va controla lungimea lanţurilor rezultate din componenta B, astfel, în condiţii experimentale, se pot stabili parametri optimi de obţinere a unui anumit domeniu de lungime a ramificaţiilor prin corelarea valorilor de doză debit cu structura materialului obţinut după iradiere.

Alţi parametri de reacţie, ca de exemplu temperatura, vâscozitatea mediului, concentraţia monomerului trebuie să constituie factori de care depinde structura polimerului grefat.

Rezultatele procesului de grefare pot fi exprimate prin *raportul de grefare*, adică raportul dintre greutatea moleculară a polimerului grefat şi greutatea moleculară a polimerului iniţial. Se poate folosi o mărime derivată din aceasta, *grefarea procentuală*, R(%), care reprezintă raportul dintre variaţia masei moleculare după grefare, M_G, şi masa moleculară iniţială, M_0:

$$R(\%) = \frac{M_G - M_0}{M_0} .100 \qquad (7.4)$$

Grefarea polietilenei

(a) Grefări directe

(I) *Stirenul* se poate grefa pe polietilenă printr-un procedeu direct, adică iradierea se realizează cu polietilenă îmbibată cu stiren. In funcţie de grosimea materialului, de temperatură şi, într-o măsură foarte mare, de tipul polietilenei datorită gradele lor diferite de cristalinitate, durata pătrunderii stirenului în polietilenă variază de la o zi la 5 zile. Gradul de grefare al stirenului pe polietilenă este proporţional cu doza de iradiere, în special la rapoarte mici de grefare (figura 7.6). Acest efect a fost observat la probe la probele mai groase şi la temperaturi scăzute de reacţie (10 – 20^{0}C).

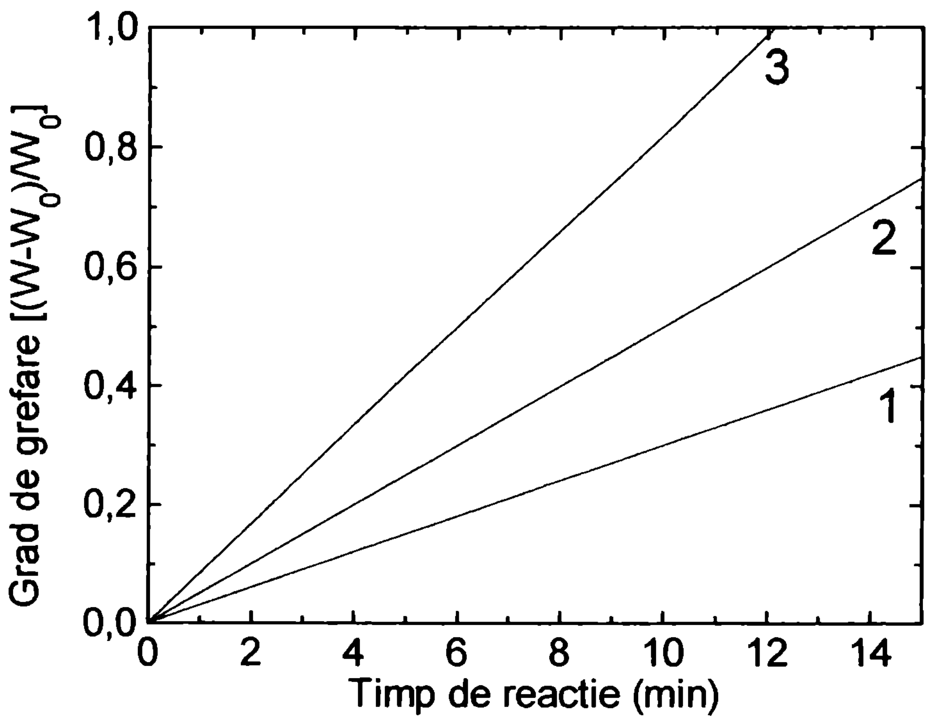


Figura 7.6. Influenţa grosimii şi a dozei debit asupra grefării directe a stirenului pe polietilenă. (1) grosime 4mil, doza debit 0,19 kGy/h; (2) grosime 100μm, doza debit 2,6 kGy/h; (3) grosime 250μm, doza debit 2,6 kGy/h .

S-a demonstrat că viteza de grefare exprimată în cantitate de stiren ataşat polietilenei în unitatea de timp este independentă de doza debit în domeniul de valori 184 - 2600 Gy/h (figura 7.6).

Sistemul polietilenă-stiren constituie un mediu tipic în care procesul de difuzie a monomerului în polimer. Conţinutul de fracţie insolubilă va influenţa viteza de grefare. Un proces care micşorează gradul de grefare este formarea în interiorul polietilenei a unor zone în care se adună polistiren vâscos. Formarea acestor bule a fost explicată prin tendinţa polistirenului şi a structurilor polimerice cu ramificaţii foarte lungi de a se dizolva (imersa) în stiren.

(II) *Metilmetacrilatul*. Spre deosebire de stiren, acest monomer produce o conversie a polimerului în copolimer printr-un proces autocatalitic. In acest sens, formarea gelului limitează mişcarea radicalilor macromoleculari de polimetilmetacrilat în fracţia insolubilă şi astfel, randamentul mare de generare a radicalilor face posibilă accelerarea procesului de grefare. Expunerile realizate în mod continuu la doze debit mari la valori care depăşesc 100 kGy/s şi excesul de monomer în polimerul de bază limitează avansarea procesului de polimerizare, iar gradul de grefare ajunge la o valoare mare. Dacă iradierile sunt intermitente, atunci monomerul are timp să difuzeze în material în toate direcţiile asigurând o sursă de radicali liberi. Influenţa dozei de iradiere şi a modului de expunere asupra grefării polietilenei cu diferiţi monomeri prin expunere la electroni acceleraţi de 2 MeV este prezentată în figura 7.7.

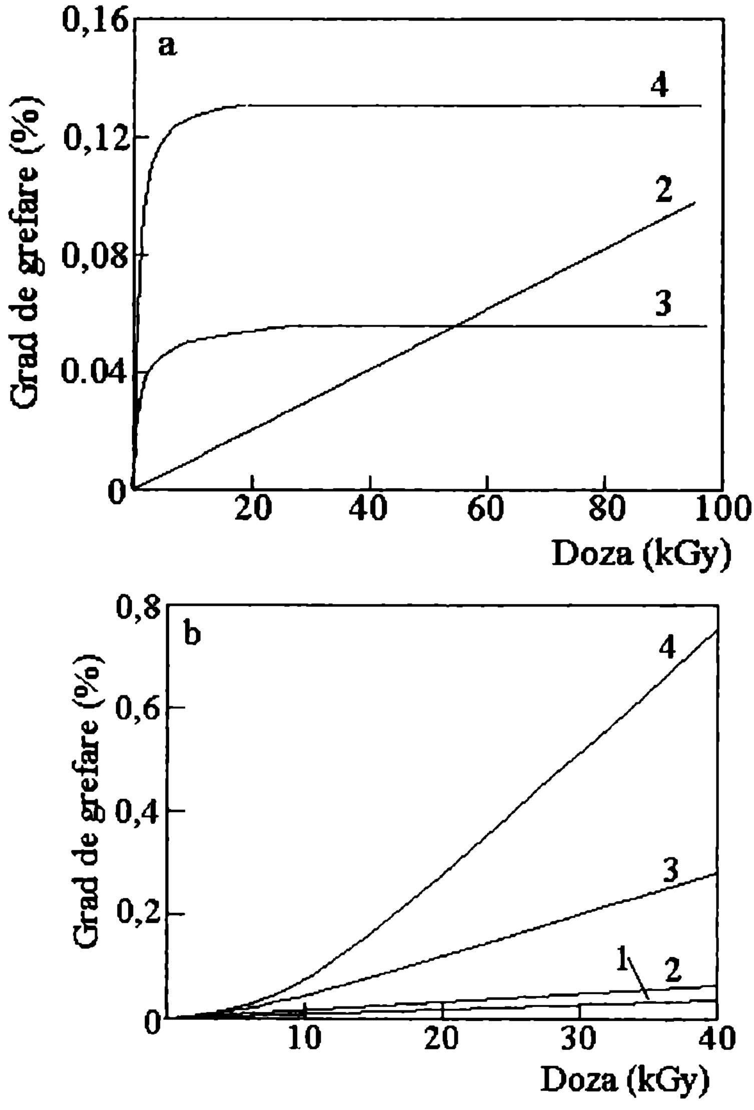


Figura 7.7. Influenţa dozei de iradiere asupra grefării polietilenei cu diferiţi monomeri prin expunere la electroni acceleraţi de 2 MeV; (a) iradiere continuă (doza debit 10 kGy/s) ; (b) iradiere intermitentă, alternând cu operaţia de umflare.
(1) clorura de viniliden; (2) stiren; (3) acetatul de vinil; (4) metilmetacrilatul

In cazul iradierii la o doză de 300 kGy - expunere discontinuă, adică 2 minute de expunere urmată de 28 de minute de pauză, a condus la un polimer cu masa moleculară de 65 de ori mai mare decât cea obţinută la o expunere continuă la o doză debit de 0,3 kGy/h.

Efectul temperaturii este condiţionat de acumularea fracţiei de gel. La o doză mare, acumularea gelului este semnificativă, mai ales dacă temperatura de reacţie este mai mare de 25^0C. La o temperatură mai scăzută vâscozitatea mediului de reacţie este mai mare, deci aceste condiţii nu sunt favorabile procesului de grefare (figura 7.8).

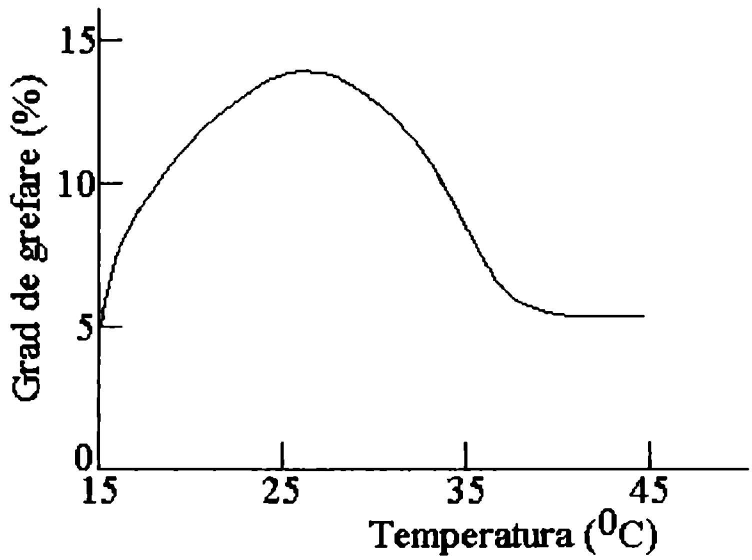


Figura 7.8. Influenţa temperaturii asupra vitezei de grefare a metilmetacrilatului pe polietilenă în experimentele cu iradieri intermitente

Alţi monomeri ca de exemplu acetatul de vinil, clorura de viniliden, vinilpiridina sau vinilstearatul pot fi monomeri capabili să se grefeze direct pe polietilenă.

(b) Grefări intermediate de peroxizi

Un exemplu tipic pentru acest mod de grefare este tratarea polietilenei cu acrilonitril în câmp de radiaţii ionizante. Procesul este favorizat de insolubilitatea polietilenei şi a poliacrilonitrilului în monomer. Astfel, grefarea polietilenei cu un conţinut mare de lanţuri peroxidate are loc la încălzire, filmul de polietilenă păstrându-şi forma iniţială chiar la un grad înalt de grefare. Variaţiile raportului de grefare în funcţie de doza de iradiere pentru acrilonitril şi metilmetacrilat pe polietilenă peroxidată sunt prezentate în figura 7.9. Se poate remarca o creştere liniară a vitezei de conversie cu doza de iradiere în domeniul dozelor inferioare. Acest comportament indică atingerea

unei stări staționare în sistemul de reacție, ceea ce este rezultatul suprapunerii efectului difuziei monomerului (cu timpul conversia scade datorită încetinirii difuziei) şi al formării gelului (conversia creşte datorită efectului de cuşcă).

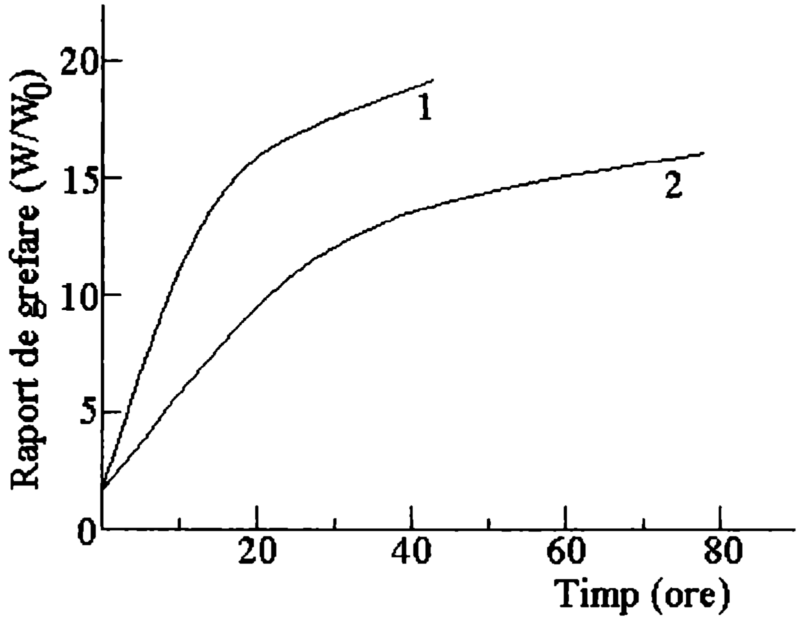


Figura 7.9. Dependența raportului de grefare de timp pentru filme de polietilenă peroxidate la o doză de preiradiere de 31 kGy. Doza debit: 7 Gy/h. Temperatura de lucru: 65^0C. (1) monomer: metilmetacrilat; (2) monomer: acrilonitril.

Studiul influenței temperaturii asupra vitezei de grefare a acrilonitrilului pe filme de polietilenă a scos în evidență existența a trei regimuri diferite: un domeniu al temperaturilor scăzute unde viteza de grefare este foarte mică, o zonă a temperaturilor moderate (între temperatura camerei şi 135^0C unde viteza de grefare este liniară cu timpul de reacție, deci, cu doza) şi peste 135^0C când mediul vâscos trapează inițiatorii de lanț, inclusiv peroxizii. In acest domeniu de temperatură are loc cu precădere reacția de terminare prin recombinare datorită concentrațiilor locale mari ale radicalilor.

Din datele cinetice care exprimă viteza de grefare (creşterea relativă în greutate în unitatea de timp, $(W-W_0)/W_0$ într-o oră) s-a stabilit că energia de activare a procesului de radiogrefare a acrilonitrilului pe filme de polietilenă necesită 9,3 kcal/mol (~ 39 kJ/mol) până la o temperatură de 109^0C, iar peste această valoare a temperaturii energia de activare este 17,4 kcal/mol (~ 73 kJ/mol), ceea ce reprezintă o valoare dublă față de prima energie. Diferența se explică prin viteza diferită de difuzie a monomerului în zonele cristaline ale polietilenei.

Doza de preiradiere este un factor important în evoluția procesului de grefare, deoarece valori mari de doză înseamnă concentrații ridicate de funcțiuni peroxi. La doze mici concentrația de radicali peroxi este proporțională cu doza; la doze mai mari, de ordinul 50 – 100 kGy, creşterea

conversiei este limitată de descompunerea radiolitică a peroxizilor şi de consumul oxigenului care există în material. In acest fel procesul este controlat de difuzia oxigenului molecular, ceea ce scade randamentul de grefare. Pentru produsele comerciale a fost pusă în evidenţă o perioadă de inducţie a procesului de grefare, ceea ce se poate traduce prin descompunerea impurităţilor (până la aproximativ 8 kGy).

Dependenţa vitezei de grefare de doza debit este descrisă de relaţia (7.5):

$$R_{graf} = k.I^{0,74} \tag{7.5}$$

unde I este doza debit. Pentru polietilena de înaltă densitate exponentul dozei debit este 0,85.

Aşa cum am mai amintit, gradul de cristalinitate influenţează mobilitatea moleculelor de monomer în materialul iradiat. Diferenţa de aproximativ 34 kJ/mol dintre energiile de activare determinate pentru cele două zone de temperatură stabilite pentru grefarea polietilenei cu acrilonitril se explică prin grade diferite de mişcare în zone cu cristalinitate diferită.

Capitolul VIII.

RADIORETICULAREA POLIMERILOR

Prin expunere la acţiunea radiaţiilor ionizante macromoleculele polimerilor pot forma o structură spaţială, tridimensională, în urma formării unor punţi intermoleculare, capabile să îmbunătăţească performanţele materialului radioprocesat. Mărirea cantităţii fracţiei de gel răspunde anumitor cerinţe practice de rezistenţă mecanică şi chimică. Variaţia gradului de gel cu doza de iradiere este o consecinţă a recombinării radicalilor liberi, înainte ca aceştia să iniţieze un proces de degradare oxidativă. Figura 8.1 prezintă modificarea consistenţei fazei reticulate pentru polietilena liniară de joasă densitate. Atmosfera în care se execută iradierea influenţează în mod decisiv viteza

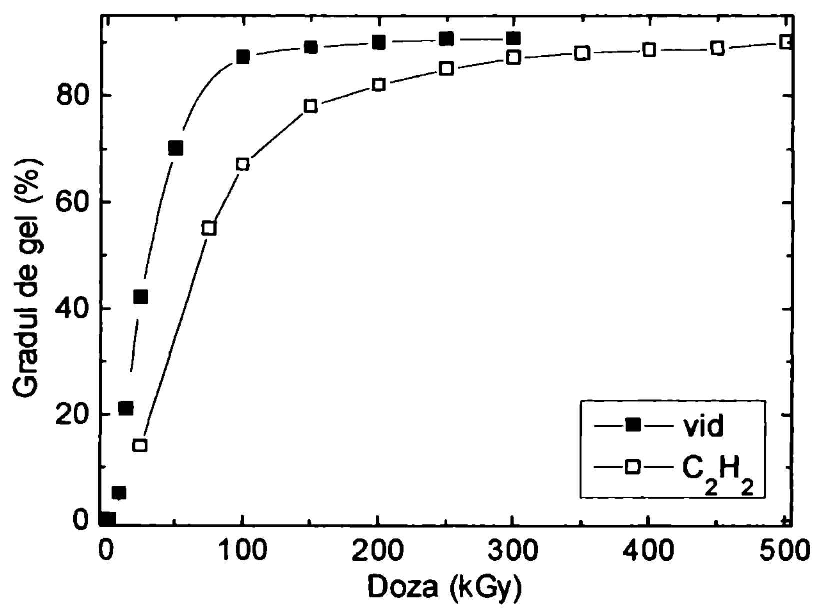


Figura 8.1. Variaţia fracţiei insolubile la iradierea polietilenei liniare de joasă densitate în vid şi în acetilenă.

de reticulare. Absenţa oxigenului permite o acumulare mai rapidă a fazei reticulate. Iradierea diferitelor sorturi de polietilenă în aer conduce la o valoare maximă a gradului de gel la doze cuprinse între 250 şi 400 kGy. In prezenţa unei hidrocarburi cu structură nesaturată, de exemplu acetilena, creşterea gradului de reticulare este marcată de acţiunea inhibitoare a radicalilor proveniţi din radioliza C_2H_2, lipsa reacţiilor de disproporţionare fiind demonstrată prin diferenţa conţinutului de gel în raport cu experimentele realizate în vid. Insă, pe măsură ce cantitatea de energie absorbită de proba de polietilenă este mai mare, structurile intermediare formate între radicalii macromoleculari şi acetilenă participă la procesul de radioreticulare prin furnizarea unei cantităţi suplimentare de radicali.

Distribuţia întâmplătoare a radicalilor în masa polimerului influenţează distribuţia valorilor maselor moleculare şi, deci, gradul de reticulare exprimat prin conţinutul de fracţie solubilă. In figura 8.2 sunt reprezentate diagrame Charlesby-Pinner pentru trei situaţii caracteristice procesului de recombinare a radicalilor liberi.

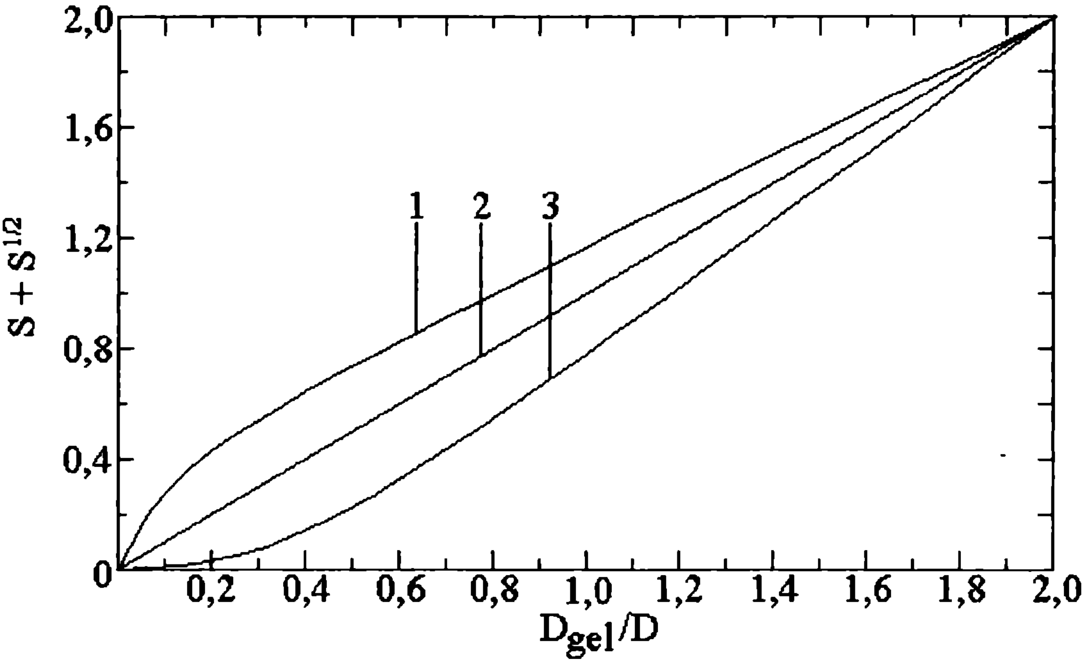


Figura 8.2. Diagramele Charlesby-Pinner pentru polietilena de joasă densitate.
(1) recombinarea pseudo-întâmplătoare; (2) recombinarea întâmplătoare;
(3) recombinarea uniformă

Comportarea majorităţii poliolefinelor este similară, atunci când gradul de ramificaţie al catenelor este nesemnificativ. Din contră, dacă există o concentraţie mare de atomi de carbon terţiari sau cuaternari, atunci viteza de scindare este mult mai mare decât cea de reticulare; expunerea la radiaţii de mare energie conduce la o degradare radioindusă. Un exemplu tipic pentru acest comportament este polipropilena, care, în vid se reticulează, pe când în vid ea se degradează. In figura 8.3 este descrisă comportarea polipropilenei iradiate în aer sau în atmosferă de hidrogen. Se poate observa că hidrogenul împiedică reticularea datorită reacţiilor de recombinare dintre radicalii macromoleculari şi hidrogenul difuzat din exterior. Experimentele realizate pe pulberea de polipropilenă la doze debit relativ mari (10,5 kGy/h) au scos în evidenţă valoarea mare a dozei de gel, comparativ cu polietilena sau cu elastomerii etilen-propilenici. In domeniu dozelor mici, acumularea fracţiei de gel se face rapid pentru ca ulterior să atingă un palier pentru care viteza de reticulare egalează viteza de scindare. Diferenţa dintre cantităţile de fracţie insolubilă caracteristice stării de echilibru pentru iradierile polipropilenei în vid şi în hidrogen poate fi un argument pentru implicarea atomilor de carbon cuaternari în procesul de scindare prin ruperea cu prioritate a

ramificaţiilor metilice în dauna scindării heterolitice a legăturilor C-H. Comportarea polistirenului este similară cu cea a polipropilenei iradiate în vid, cu menţiunea că polistirenul are o valoare a dozei de gel mai mare.

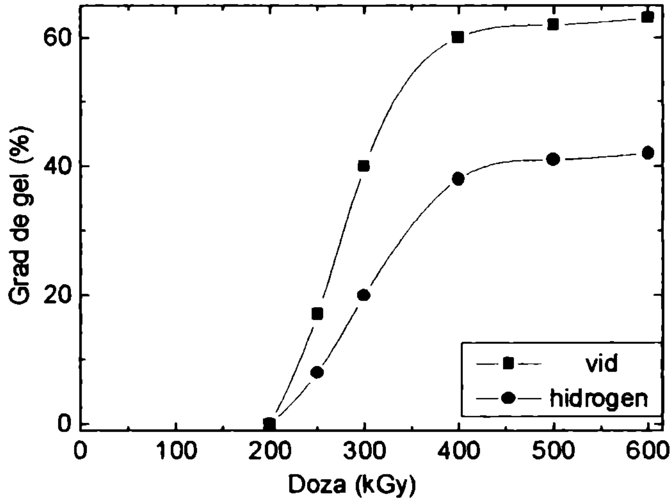


Figura 8.3. Efectul dozei asupra formării gelului în probe de polipropilenă pulbere iradiată în atmosfere diferite.

Diferenţele de structură moleculară pentru polimeri asemănători din punct de vedere al tipului de monomeri utilizaţi pot induce diferenţe în evoluţia cantitativă a fracţiei reticulate. In cazul elastomerilor etilen-propilenici, polimerul care conţine duble legături datorită prezenţei unei diene sub forma unui al treilea component (terpolimerul) se va reticula mai repede decât copolimerul, dar stabilitatea sa în timpul expunerii la acţiunea radiaţiilor de mare energie este inferioară copolimerului saturat.

Compararea rezultatelor furnizate de experimentele privind radioreticularea poliamidelor (figura 8.4) scoate în evidenţă diferenţe mici între materialele polimerice din această clasă. Totuşi, poliamida cu randamentul de reticulare cel mai ridicat, poliamida 12, se pretează mai bine la tehnologii de procesare prin iradiere.

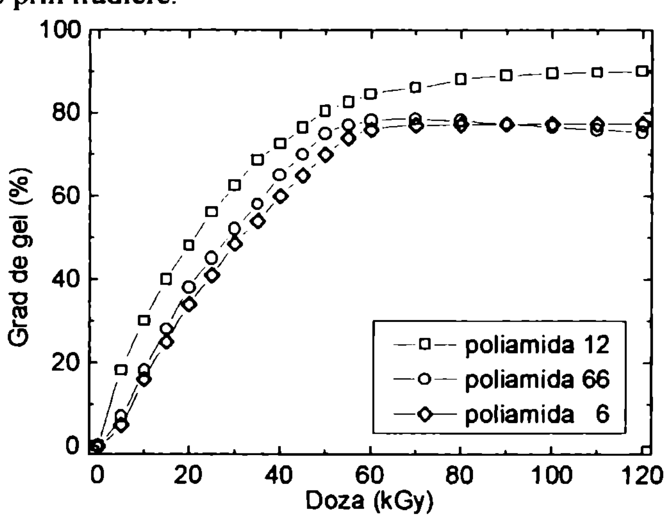


Figura 8.4. Acumularea fracţiei insolubile la iradierea poliamidelor.

Poliesterii, de exemplu polibutilentereftalatul, se pot reticula prin iradiere ca urmare a formarii de radicali datorită unor scindări de lanţ, a unei decarboxilări sau al unui transfer al unui atom de hidrogen de la un lanţ vecin. Pentru formarea de punţi intermoleculare multiple, iradierea poliesterilor în atmosferă de acetilenă conduce la o conversie ridicată a masei polimerului într-un material radioreticulat. Randamentul procesului de gelifiere al acestui poliester în formă de fibră este considerabil mai mare comparativ cu valoarea sa în cazul iradierii unor filme (figura 8.5).

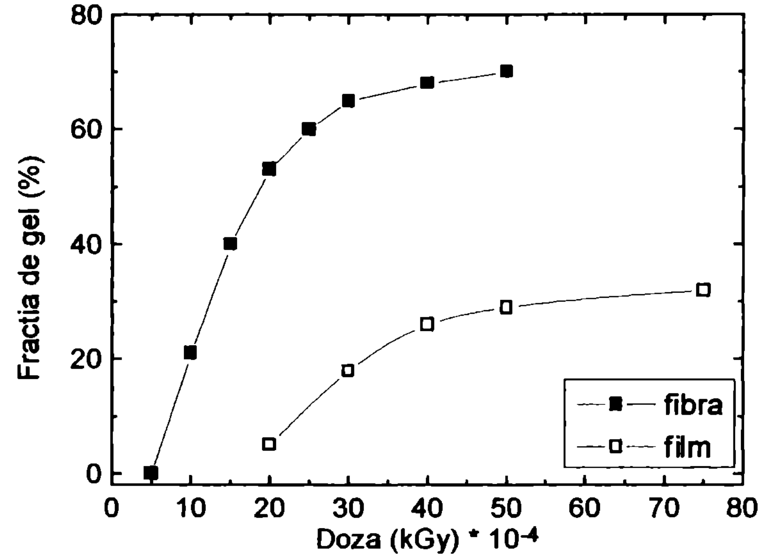
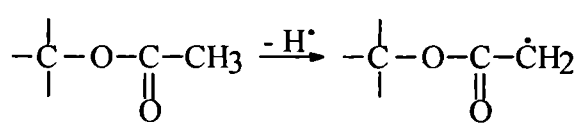


Figura 8.5. Fracţiile de gel obţinute la iradierea polibutadientereftalatului impregnat cu acetilenă.

Printre materialele polimerice cu un spectru larg de utilizare este copolimerul etilenă-acetat de vinil (EVA). Conţinutul de acetat de vinil joacă un rol important în modificarea prin iradiere în sensul reticulării foliilor, a filmelor sau a plăcilor. In timpul radiolizei apar specii radicalice care provin, în principal, din ruperea unor legături C-C din lanţul etilenic cu formare de radicali alchil:

$$-CH_2-\dot{C}H-CH_2- \quad \text{sau} \quad -CH_2-\dot{C}H_2$$

sau din eliminarea unui atom de hidrogen de la o unitate acetoximetil:



Aceste procese, urmate de reacţii de recombinare, produc o altă ordine moleculară. In acest fel, se modifică conţinutul de fracţie insolubilă (figurile 8.6 şi 8.7), gradul de cristalinitate al materialului expus acţiunii radiaţiilor de mare energie (figura 8.8), simultan cu variaţia densităţii (figura 8.9). Existenţa acestor radicali intermediari precum şi indicaţiile spectrale în IR (variaţia absorbanţelor în benzile detectate: 1740 cm^{-1} – gruparea C = O, 1250 cm^{-1} – unitatea O=C-O-R şi 1050 cm^{-1} –

fragmentul C-O-C explică mecanismul de reticulare a polimerului EVA.

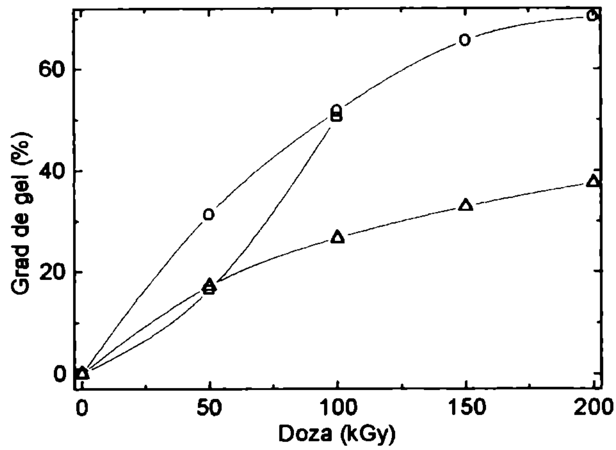


Figura 8.6. Variația cantității fracției insolubile pentru mai multe tipuri de EVA cu conținut diferit de vinil acetat.
(○) 5 %; (Δ) 10 % şi (□) 15 %

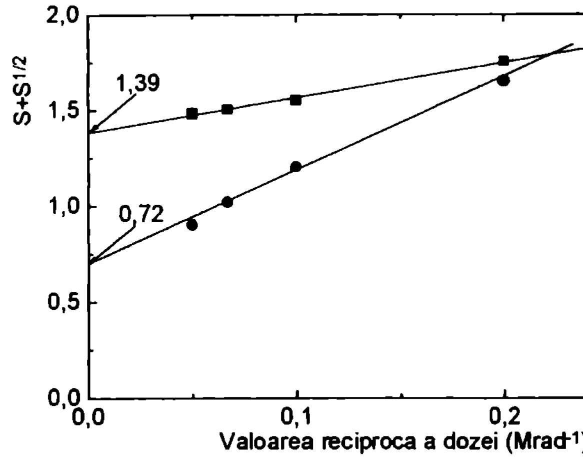


Figura 8.7. Diagramă Charlesby-Pinner pentru două tipuri de EVA cu conținut de (●) 5 % şi (■) 10 % vinil acetat.

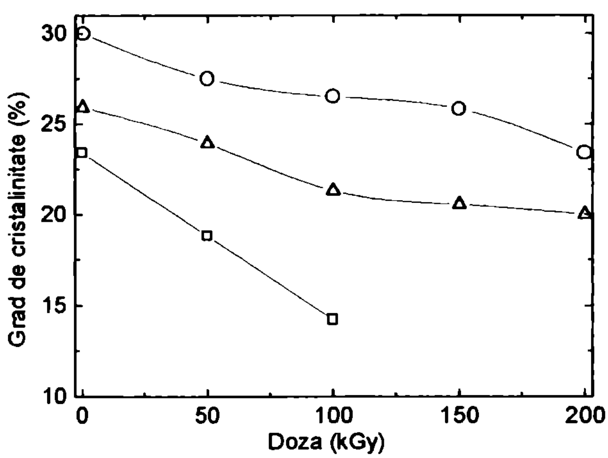


Figura 8.8. Variația gradului de cristalinitate pentru mai multe tipuri de EVA cu conținut diferit de vinil acetat.
(○) 5 %; (Δ) 10 % şi (□) 15 %

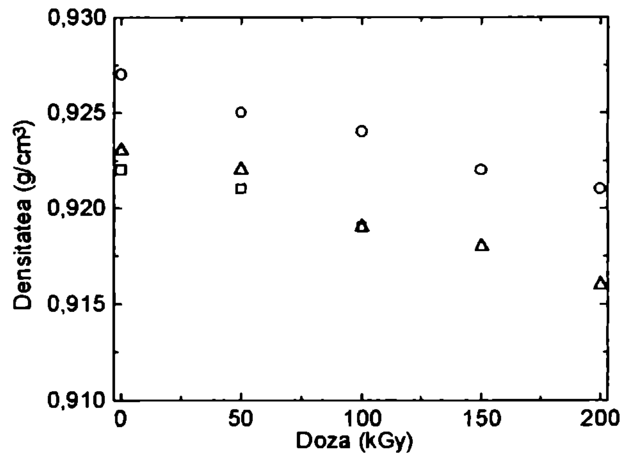


Figura 8.9. Variația densității pentru mai multe probe de EVA cu conținut diferit de vinil acetat.
(○) 5 %; (Δ) 10 % şi (□) 15 %

Polisilanii (figura 8.10) îşi pot modifica gradul de reticulare prin iradiere cu electroni acceleraţi sau cu radiaţii γ. In funcţie de doza de iradiere, gradul de atacticitate este mai avansat datorită recombinării neselective a radicalilor liberi.

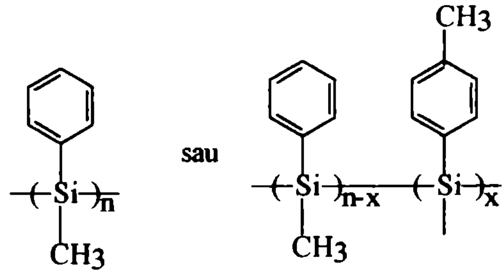


Figura 8.10. Structurile chimice obţinute prin radioprocesarea polisilanilor.

S-a demonstrat că vitezele de scindare şi de reticulare evoluează asemănător (figura 8.11), deoarece ruperea legăturilor atomilor de siliciu este mai rapidă decât refacerea acestora.

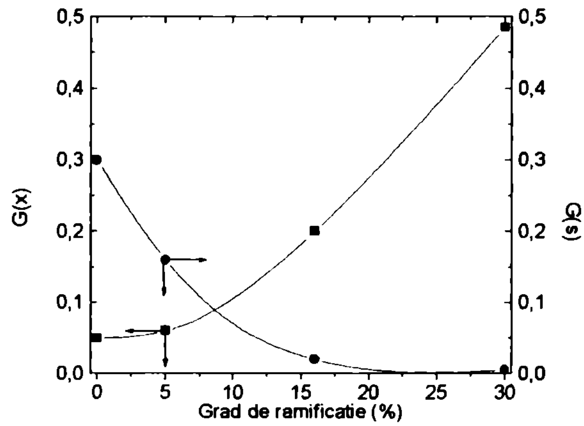


Figura 8.11. Modificarea randamentelor de scindare, G(s) şi a randamentelor de reticulare, G(x) la iradierea polisilanilor cu diferite grade de ramificaţie.

Comportarea diferită a polisilanilor cu proporţii diferite de structuri ramificate este confirmată de acumularea fazei radioreticulate (figura 8.12).

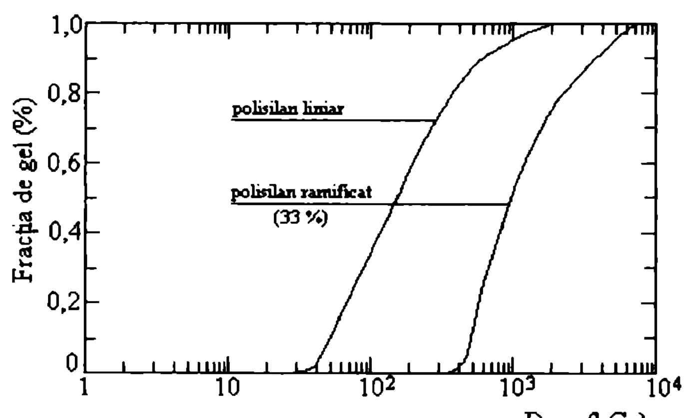


Figura 8.12. Variaţia cantităţii de gel în timpul radioreticulării polisilanilor

De altfel, analizele structurale realizate prin rezonanță magnetică nucleară pe polisilani marcați cu ^{29}Si au scos în evidență creșterea semnificativă a picului caracteristic legări unui atom de siliciu cu alți trei atomi de siliciu și, simultan, scăderea intensității semnalului pentru configurațiile în care un atom de siliciu este înconjurat numai de doi atomi de siliciu, structură inițială, neramificată și nereticulată.

Una din primele aplicații cu conotații economice este polimerizarea compușilor epoxidici. Pentru exemplificare se prezintă polimerizarea indusă de radiațiile de mare energie a ciclohexexidului. Ca și în cazul radiodegradării polimerilor, acest proces are loc printr-o succesiune de reacții în lanț, însă, spre deosebire de degradare, mecanismul acestui proces este ionic (figura 8.13).

inițiere: $C_6H_{10}O \xrightarrow{\gamma,\, e^-} R^+ + X^-$ (1)

$R^+ + C_6H_{10}O \longrightarrow [R(C_6H_{10}O)]^+$ (2)

propagare: $R(C_6H_{10}O)_n^+ + C_6H_{10}O \longrightarrow [R(C_6H_{10}O)_{n+1}]^+$ (3)

stingere: $[R(C_6H_{10}O)_n]^+ + X^- \longrightarrow [R(C_6H_{10}O)_n]X$ (4)

inhibare: $[R(C_6H_{10}O)_n]^+ + H_2O \longrightarrow R(C_6H_{10}O)_{n-1} + H_3O^+$ (5)

$H_3O^+ + X^- \longrightarrow H_2O + HX$ (6)

Figura 8.13. Mecanismul de polimerizare a unui compus epoxidic.

Procesarea prin iradiere a unor amestecuri de compuși epoxi - monomer vinilic conduce la un conținut ridicat de fracție insolubilă. Astfel, un amestec de oligomer epoxidic și un acrilat sau stiren se va polimeriza într-o proporție de 92-98 %, randament net superior polimerizării inițiate chimic. Acest grad ridicat de conținut al fracției insolubile se poate obține la o doză relativ modestă, 100-120 kGy. Pentru a se evita prezența radicalilor nereacționați în materialul iradiat, fapt care ar micșora rezistența în timp a compusului chimic rezultat, după terminarea iradierii se aplică produsului un tratament termic, ceea ce va conduce la o îmbunătățire a proprietăților materialului radioprocesat prin eliminarea pozițiilor reactive reziduale.

Radioreticularea amestecurilor de polimeri este o metodă eficientă pentru compatibilizarea acestor sisteme. Inițial, amestecurile lor fizice se pot transforma în materiale compozite stabile ca urmare a coreticulării diferitelor molecule aparținând componenților prin legături chimice puternice. Prin iradiere cu electroni accelerați sau cu radiații γ proprietățile materialelor rezultante devin foarte diferite de cele ale componentelor. In esență, datorită noilor legături intermoleculare, se manifestă o tendință de stabilizare a formei și o rezistență chimică ridicată pentru domeniile de doză în care

viteza de reticulare este semnificativ mai mare decât viteza de scindare.

Polietilena, polimer radioreticulabil, poate să formeze un material stabil în timp prin iradiere în prezența poliamidei 6 fără agent de coreticulare. In tabelul 8.1 sunt prezentate valorile rezistenței la tracțiune și ale rezistenței la impact ce caracterizează diferite amestecuri de polietilenă de joasă densitate și poliamida 6.

Tabelul 8.1. Proprietăți mecanice ale amestecurilor de PEjd și PA 6

Conținutul componenților (%)		Rezistența la tracțiune (MPa)		Rezistența la șoc (J/m)		Doza debit (kGy/h)
PEjd	PA 6	Neiradiate	Iradiate	Neiradiate	Iradiate	
0	100	70	-	90	-	-
10	90	43	44	110	130	0,108
25	75	33	40	73	150	0,108
10	90	43	23	110	115	3,6
25	75	33	22	73	88	3,6

Amestecurile polietilenei de înaltă densitate cu polietilenvinilacetatul furnizează materiale mai ușor de prelucrat datorită elasticității componentei EVA din probe. Astfel, la îmbătrânire, amestecurile de PEîd și EVA, iradiate în aer la o doză de 100 kGy, se comportă ca un produs deosebit de rezistent (tabelul 8.2)

Tabelul 8.2. Caracteristici ale polietilenei de înaltă densitate și a amestecului său cu polietilenvinil acetat (50:50 în greutate)

Proprietate	PEjd	PEjd/EVA
Rezistența la tracțiune (MPa)	21,3	19,6
Rezistența la tracțiune (MPa), probe îmbătrânite 72 h la 120^{0}C	11,7	20,5
Alungirea la rupere (%)	396	712
Alungirea la rupere (%),probe îmbătrânite 72 h la 120^{0}C	209	740
Duritate Shore A	98	94
Temperatura de înmuiere (^{0}C)	99	82

Polipropilena, polimer radiodegradabil prin iradiere în aer, permite realizarea unor amestecuri cu grade de gel ridicate, atunci când de utilizează o doză de iradiere cu valoare relativ scăzută (50 kGy). Procesul prezentat în figura 8.14 stă la baza capacităţii polipropilenei de a participa la procesul de reticulare prin iradiere. Nesaturarea apărută printr-o reacţie de disproporţionare crează premiza proceselor de adiţie radicalică sau a scindării legăturii, astfel încât

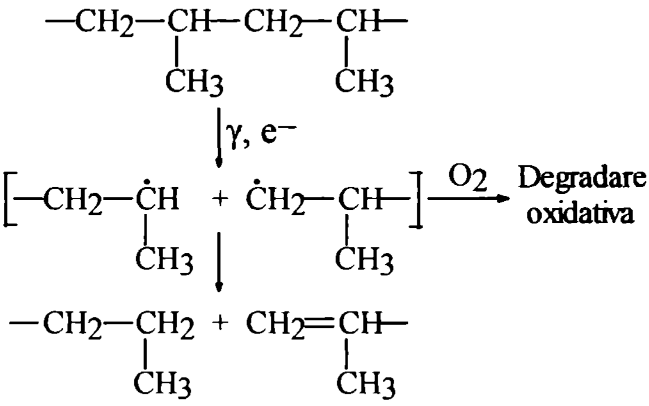


Figura 8.14. Mecanismul de formare a precursorilor în polimerizarea radioindusă a polipropilenei.

să se asigure un proces de propagare a lanţului de polimerizare. Amestecuri de polietilenă şi elastomeri etilen-propilenic produc prin iradiere conţinuturi diferite de fracţie insolubilă datorită proceselor chimice care au loc între intermediarii celor două tipuri de structuri moleculare. In figura 8.15 sunt ilustrate dependenţele conţinutului de gel în funcţie de compoziţia amestecurilor pentru diferite doze de expunere γ.

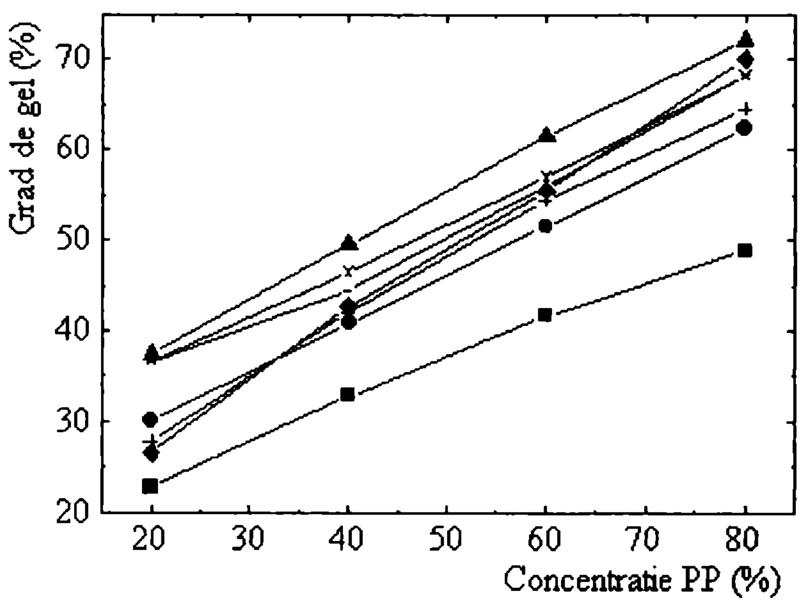


Figura 8.15. Dependenţa gradului de gel de compoziţia amestecurilor EPDM/PP la diferite doze.
(■) 37,5 kGy; (●) 73,7 kGy; (▲) 110,2 kGy; (♦) 146,8 kGy; (✱) 183,1 kGy; (x) 221,5 kGy; (+) 258.3 kGy.

Tratarea materialelor polimerice sau a monomerilor în câmp de radiații ionizante necesită doze specifice care permit obținerea de randamente optime pentru un consum minim de energie pentru accelerarea electronilor. In tabelul 8.3 sunt date câteva valori ale energiilor electronilor accelerați pentru diferite scopuri aplicative.

Tabelul 8.3. Domeniul de energii pentru diferite activități de procesare a materialelor polimerice

Destinația electronilor accelerați	Domeniul optim de energie (MeV)
Cercetare	0,175 – 3,0
Polimerizări	0,2 - 0,3
Reticularea izolațiilor de cabluri	0,3 – 2,0
Tuburi şi filme contractabile	0,5 – 3,0
Inobilarea anvelopelor din cauciuc	0,5 – 0,8
Producerea de materiale celulare	0,5 – 1,0
Grefări	0,5 – 2,0

Capitolul IX.

DEGRADAREA POLIMERILOR

Formarea radicalilor liberi ca urmare a instabilităţii anumitor legături chimice determină schimbări esenţiale în configuraţia polimerului. Un rol important îl joacă structura iniţială a polimerului care va determina modalitatea prin care se vor comporta intermediarii radicalici. Fiecare clasă de compuşi prezintă reacţii caracteristice care reflectă influenţa grupei funcţionale existente în lanţul macromolecular. Prin expunerea polimerilor la acţiunea radiaţiilor ionizante, intermediarii care reprezintă entităţile active din sistem reacţionează după mecanisme specifice, iar rezultatul macroscopic este schimbarea proprietăţilor iniţiale ale materialului prin reticulare sau prin degradare.

Procesele de reticulare şi de degradare au loc simultan, însă vitezele lor diferă de la un polimer la altul determinând specificitatea comportării materialului în câmp de radiaţii ionizante: polimeri reticulabili şi polimeri degradabili. Folosind relaţia (2.32) într-o reprezentare de tip Charlesby-Pinner se pot determina viteza de reticulare, notată P_0 sau G(X) şi viteza de scindare, simbolizată prin Q_0 sau G(S) utilizând valoarea ordonatei la origine determinată de funcţia $S+\sqrt{S}=f(1/D)$. In figura 9.1 este reprezentată o diagramă Charlesby-Pinner pentru polietilenă liniară de joasă densitate iradiată în vid.

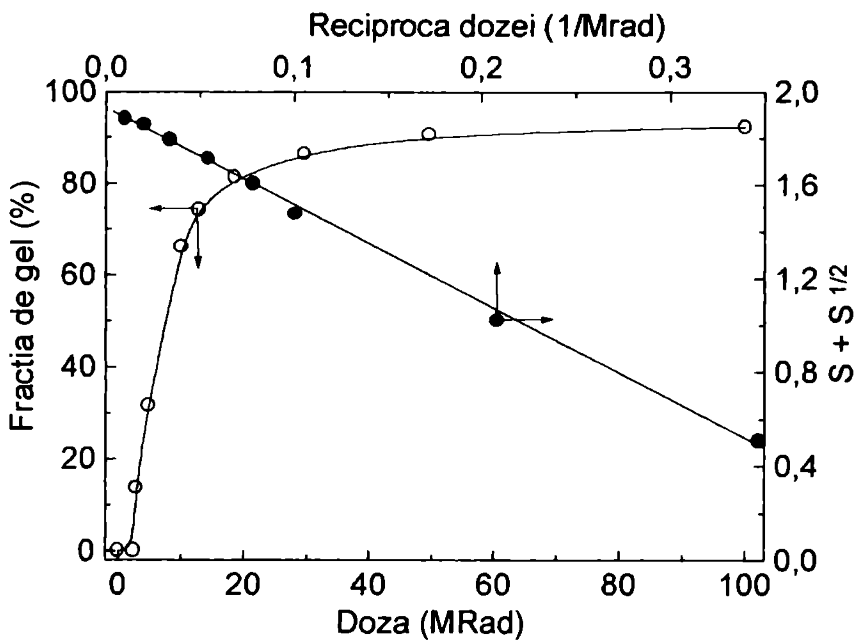


Figura 9.1. Diagrama Charlesby-Pinner pentru polietilenă liniară de joasă densitate iradiată în vid.

Cazul de radioprocesări cu mecanism complex sunt, de exemplu, modificările sistemelor

polimerice unde unul din componenţi este radioreticulabil, iar celălalt este radiodegradabil. In aceste situaţii, aportul fiecărui component la acumularea fracţiei insolubile este diferit. Există, totuşi, o doză la care cele două efecte se compensează. Reprezentarea Charlesby-Pinner nu mai este o funcţie liniară, ci o dependenţă cu un minim al valorilor $S+\sqrt{S}$ la o doză pentru care viteza de scindare este egală cu viteza de reticulare. In figura 9.2 sunt redate variaţiile conţinutului de fracţie solubilă ($S+\sqrt{S}$) în funcţie de valoarea reciprocă a dozei de iradiere pentru amestecuri de terpolimer etilen-propilenic (EPDM) şi cauciuc natural (CN). Compoziţia amestecului determină atât cantitatea de fracţie insolubilă, cât şi valoarea dozei la care ponderea proceselor de reticulare şi de scindare este egală. Valoarea acestei doze absorbite pentru cazul expus se situează în domeniul 150-200 kGy, ceea ce corespunde domeniului de reticulare, când radicalii proveniţi din scindarea macromoleculelor de cauciuc natural se grefează pe lanţurile elastomerului. Peste această doză contribuţia procesului de scindare care are loc în fracţiunea elastomerică devine important, iar sistemele evoluează spre o stare de degradare avansată promovată de aportul ambilor componenţi la procesul distructiv.

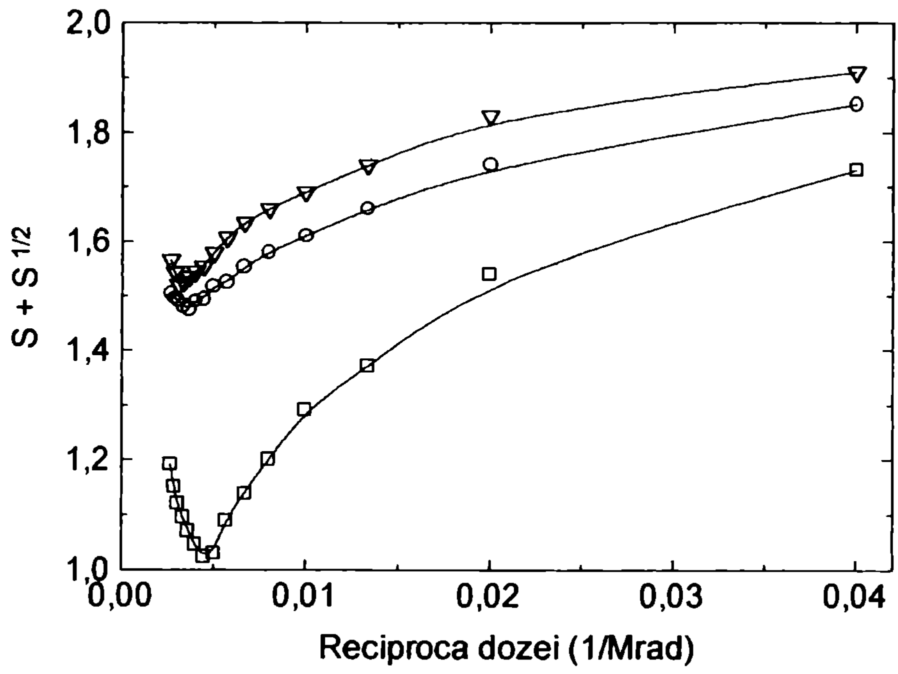


Figura 9.2. Curbele Charlesby-Pinner pentru amestecurile de elastomer etilen-propilenic şi cauciuc natural. Compoziţii: (□) EPDM:CN=3:1; (○)EPDM:CN=1:1; (Δ) EPDM:CN=1:3.

Competiţia dintre procesele de reticulare şi de scindare poate fi caracterizată prin valorile de doză la care sunt expuşi polimerii pentru a se obţine un grad maxim de reticulare, adică viteza de reticulare să fie net superioară vitezei de degradare. In tabelul 9.1 sunt prezentate aceste valori pentru polimeri reticulaţi prin iradiere la scară industrială.

Tabelul 9.1. Doza de reticulare pentru câţiva polimeri uzual reticulaţi prin iradiere

Material	Doza de reticulare (kGy)
Polietilenă	200-300
Polietilenă cu sensibilizatori	100-150
Terpolimer etilen-propilenic (EPDM)	100-150
PVC cu sensibilizatori	50-80
Polietilenă sulfonată	100-150
Polivinililiden fluorură	80-160
Copolimer etilen-propilenic (EPR)	50-150
Copolimer etilenă-tetrafluoretilenă	60-100
Cauciuc siliconic	200

Ca urmare a scindării macromoleculelor materialului iradiat, greutatea moleculară se modifică. Pentru polimerii radiodegradabili unul din efectele expunerii la radiaţii de mare energie este scăderea masei moleculare medii. In concordanţă cu diminuarea greutăţii moleculare, anumite proprietăţi se modifică, de exemplu scade vâscozitatea, ceea ce implică o viteză de curgere mai mare. Cauciucul butilic poate fi modificat în acest sens prin iradiere cu electroni acceleraţi sau cu radiaţii γ. In figura 9.3 este prezentată variaţia greutăţii moleculare medii gravimetrice în funcţie de doza de iradiere pentru cauciucul butilic expus radiaţiilor γ (^{60}Co).

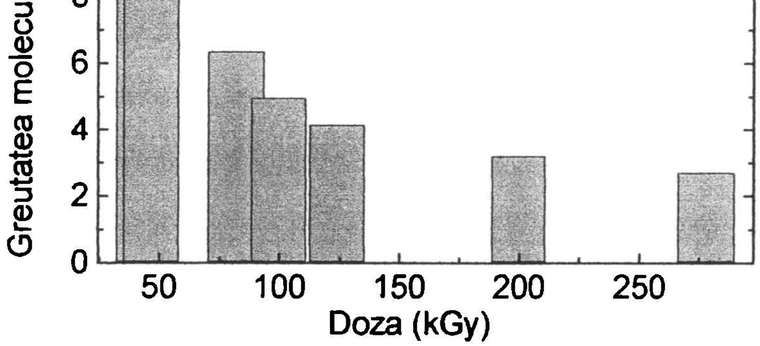


Figura 9.3. Variaţia greutăţii moleculare medii în funcţie de doza γ pentru cauciucul butilic.

Acest comportament al polimerilor la degradarea indusă de radiaţii de mare energie poate fi folosit pentru polimeri în vederea procesării amestecurilor pentru obţinerea cu mai multă uşurinţă a unor medii cât mai omogene.

Schimbarea configuraţiei moleculare se reflectă în variaţia proprietăţilor fizice. Problema comportării mecanice a polimerilor radioprocesaţi se poate discuta atât din punct de vedere al acumulării produşilor stabili care rezultă în procesul degradare, în special cel oxidativ, cât şi în legătură cu modificările morfologice produse în materialul iradiat prin redistribuirea în spaţiu a macromoleculor (alterarea gradului de flexibilitate a lanţurilor) sau prin variaţia gradului de cristalinitate. In figura 9.4 sunt descrise schimbările concentraţiei de unităţi carbonil şi a alungirii la rupere pentru polietilena liniară de joasa densitate expusă acţiunii radiaţiilor γ la diferire doze.

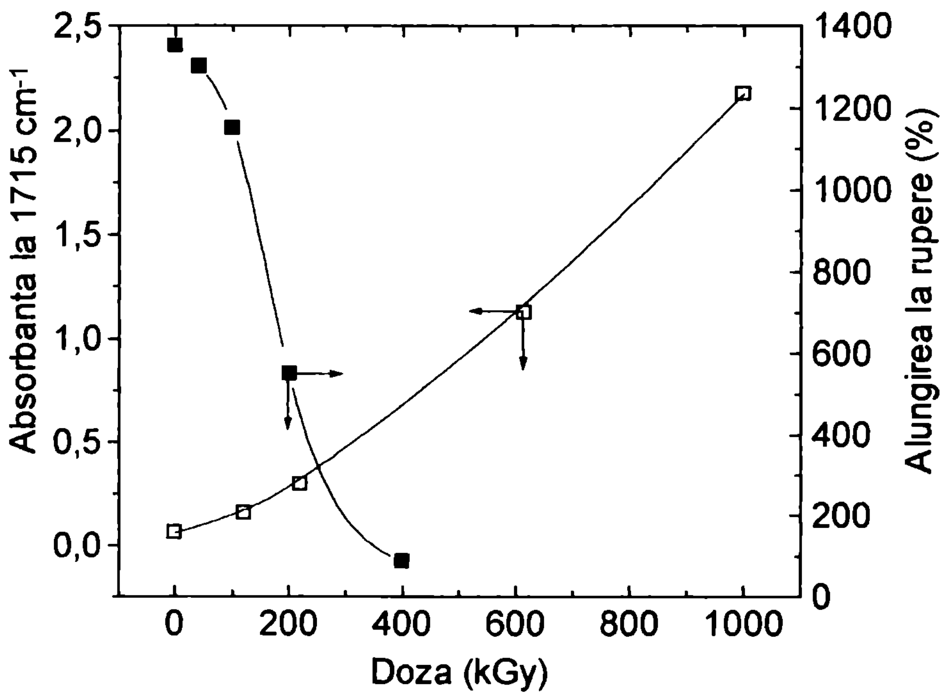


Figura 9.4. Variaţia concentraţiei de grupări carbonil (□) şi a alungirii la rupere (■) pentru o polietilenă liniară de joasa densitate.

Iradierea altor polimeri, cum este polistirenul, conduce la o fragilizare a materialului datorită, pe de-o parte, unei reticulări parţiale, iar pe de altă parte, micşorării valorii greutăţii moleculare medii. In felul acesta, materialul devine din ce în ce mai casant înrăutăţindu-se proprietăţile mecanice. In funcţie de compoziţia polistirenului, ca de altfel al oricărui polimer expus radiaţiilor, efectele acţiunii radiaţiilor se pot considera favorabile, dacă substanţele introduse pentru modificarea materialului de bază conduc la reticulare, deci la o îmbunătăţire a rezistenţei mecanice sau pot fi negative, dacă accelerează degradarea matricei principale. Deci, nu orice polimer se pretează la prelucrare prin iradiere în vederea obţinerii unui sistem fiabil din punct de vedere al proprietăţilor mecanice.

Comportarea mecanică a unei categorii largi de polimeri iradiaţi cu radiaţii de mare energie, poliolefinele, care ocupă un segment de peste 70 % din piaţa materialelor plastice sintetice, este ilustrată de parametrii fizico-mecanici determinaţi pe probe de elastomerii etilen-propilenici (figura 9.5). Se poate remarca tendinţa materialului elastomeric de a se reticula. La doze superioare, numărul de punţi intermoleculare se măreşte, dar nu în mod proporţional cu creşterea dozei. In felul acesta cresc rezistenţa la tracţiune şi duritatea pentru că efortul mecanic se repartizează pe molecule mai mari. Din contră, alungirea la rupere se diminuează din cauza rigidizării lanţurilor prin extinderea structurii tridimensionale a componentei insolubile din materialul radioprocesat. O consecinţa directă a unei reticulări avansate este mărirea modulului de elasticitate al materialului iradiat care se poate calcula aplicând legea lui Hook.

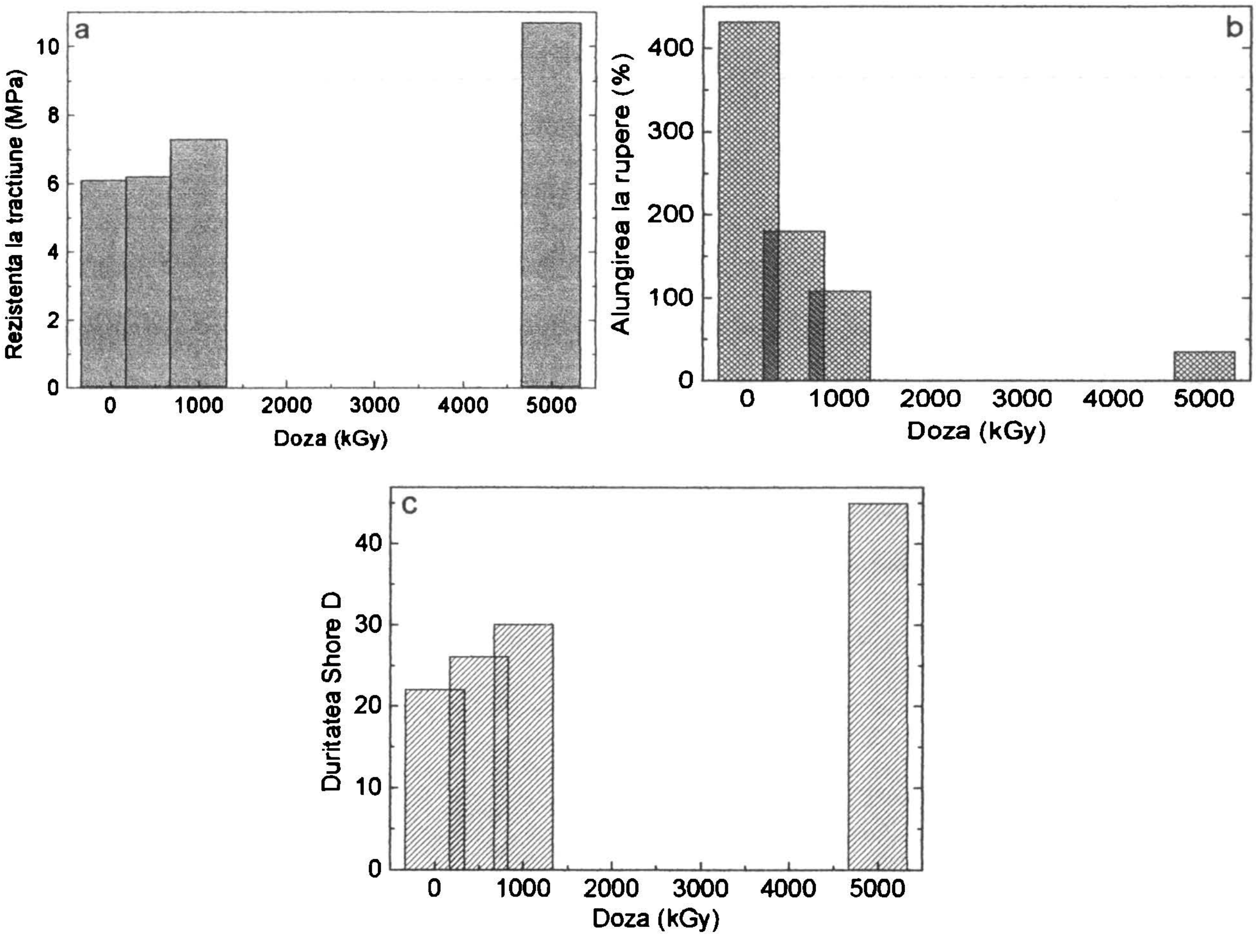


Figura 9.5. Caracteristici mecanice ale elastomerului etilen-propilenic (EPR) iradiat γ.

Stabilitatea la acţiunea radiaţiilor poate fi evaluată atât prin valoarea energiei de activare necesară ruperii lanţurilor principale (Anexa 3), cât şi prin corelarea gradientului masei moleculare cu doza de iradiere. In figura 9.6 sunt prezentate la scară logaritmică dispersia valorilor maselor moleculare medii numerice pentru diferite valori ale dozei de iradiere γ exprimată în kGy în cazul

politetrafluoretilenei.

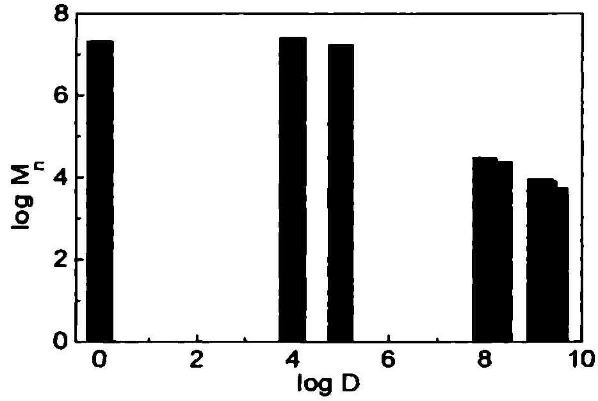


Figura 9.6. Histograma variaţiei greutăţii moleculare medii a PTFE în funcţie de doza de iradiere γ.

Iradierea polimerilor în prezenţa oxigenului conduce la un proces de degradare oxidativă în urma căruia se formează compuşi stabili care conţin oxigen (aldehide, cetone, acizi, peracizi, alcooli, etc). Mecanismul de degradare radiochimică este similar cu cel al degradării termice. Deosebirea majoră între aceste două căi de îmbătrânire constă în vitezele lor: degradarea indusă de radiaţii este mult mai pronunţată şi decurge cu viteze mult mai mari decât procesul similar produs în urma unui transfer de energie termică sau fotochimică. Mai mult, doza debit joacă un rol esenţial în cinetica formării produşilor oxigenaţi formaţi în timpul radiolizei. In figura 9.7 sunt prezentate profilele de oxidare ale unei polietilene iradiate la diferite doze. Difuzia oxigenului în materialul iradiat este procesul care determină viteza de degradare a polimerilor iradiaţi. De asemenea, concentraţia de radicali liberi care este o funcţie de doza debit reprezintă un factor determinant în viteza de acumulare a produşilor oxigenaţi.

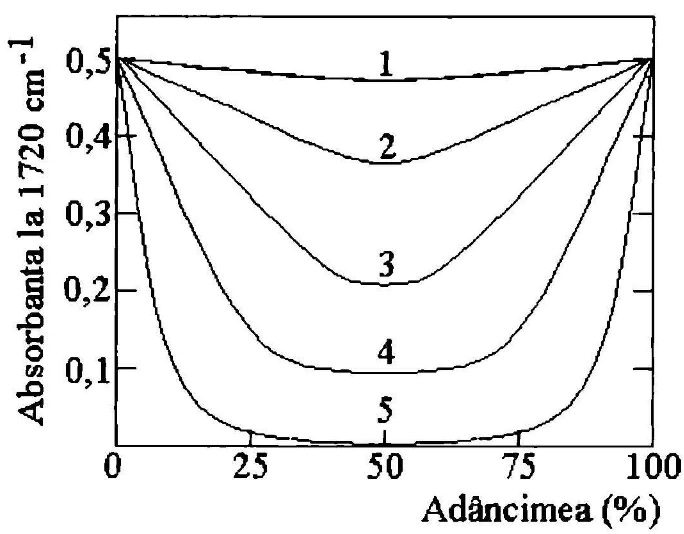


Figura 9.7. Distribuţia compuşilor carbonilici la iradiere cu electroni acceleraţi (1MeV) a unorprobe de polietilenă. Doza : (1) 25 kGy; (2) 50 kGy; (3) 75 kGy; (4) 100kGy; (5) 100 kGy.

Mecanismul de degradare oxidativă polimerilor este reprezentat în schema din figura 9.8. Datorită complexității procesului în modelul de bază se presupune, pentru simplificare, că oxidarea este un proces de ordinul I.

Initiere	$\text{Polimer} \xrightarrow{R_i} R^{\cdot}$
Propagare	$R^{\cdot} + O_2 \xrightarrow{k_2} RO_2^{\cdot}$
	$RO_2^{\cdot} + RH \xrightarrow{k_3} ROOH + R^{\cdot}$
Terminare	$R^{\cdot} + R^{\cdot} \xrightarrow{k_4} \text{Produsi}$
bimoleculara	$RO^{\cdot}_2 + R \xrightarrow{k_5} \text{Produsi}$
	$RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_6} \text{Produsi}$
Terminare	$RO^{\cdot}_2 \xrightarrow{k_7} \text{Produsi}$
unimoleculara	$R^{\cdot} \xrightarrow{k_8} \text{Produsi}$
Ramificare	$ROOH \xrightarrow{k_9} RO^{\cdot} + {}^{\cdot}OH$
	${}^{\cdot}OH + RH \xrightarrow{k_{10}} HOH + R^{\cdot}$
	$RO^{\cdot} (+RH) \xrightarrow{(1-f)k_{11}} ROH + R^{\cdot}$
	$RO^{\cdot} \xrightarrow{fk_{11}} R{=}O + R^{\cdot}$

Figura 9.8. Schema mecanismului Bolland şi Gee

Acest mecanism este aplicat poliolefinelor care au o structură capabilă să creeze radicalii hidrocarbonați. În ceea ce priveşte vitezele de degradare, deosebirile dintre diferitele poliolefine sunt rezultatul configurațiilor diferite ale macromoleculelor. Gradul de ramificare, starea cristalină a polimerului, raportul dintre unitățile structurale ale copolimerilor sau proporția dintre diferiții componenți ai amestecului determină o viteză diferită de degradare. Iradierea acestei clase de polimeri constituie un mod de a se genera radicali liberi. Prin apariția radicalilor peroxid se creează amorse de degradare influențând starea de stabilitateulterioară a materialului. In acest fel, are loc o oxidare eterogenă. Viteza de consum a oxigenului este mai mare decât viteza de difuzie a acestuia spre interiorul probei. In felul acesta, nivelul de degradare depinde de grosimea materialului (figura 9.7). Parametrii de care depinde starea de oxidare a unui material polimeric sunt: grosimea probei, viteza de consum a oxigenului şi viteza de pătrundere a oxigenului molecular. Neomogenitatea distribuției primare a hidroperoxizilor în polimerii iradiați este cu atât mai pronunțată cu cât doza debit este mai mare sau proba este mai groasă. La o doză debit mare concentrația locală a radicalilor liberi este mare, iar probabilitatea ca aceşti intermediari să reacționeze cu oxigenul este foarte mare doar la suprafața probei. S-a stabilit prin calcule bazate pe determinări de randamente de consum al oxigenului şi de constante de solubilitate ale O_2 că la o doză de $10^3 - 10^4$ Gy toată cantitatea de oxigen preexistentă în polimer este consumată de radicalii liberi rezultați din radioliză, oxidarea ulterioară având loc prin consumul oxigenului difuzat în timpul iradierii.

Un mecanism prin care se prezintă sintetic comportarea poliolefinelor este ilustrat de figura 9.9 unde sunt specificate căile de formare ale diferiților produşi oxigenați.

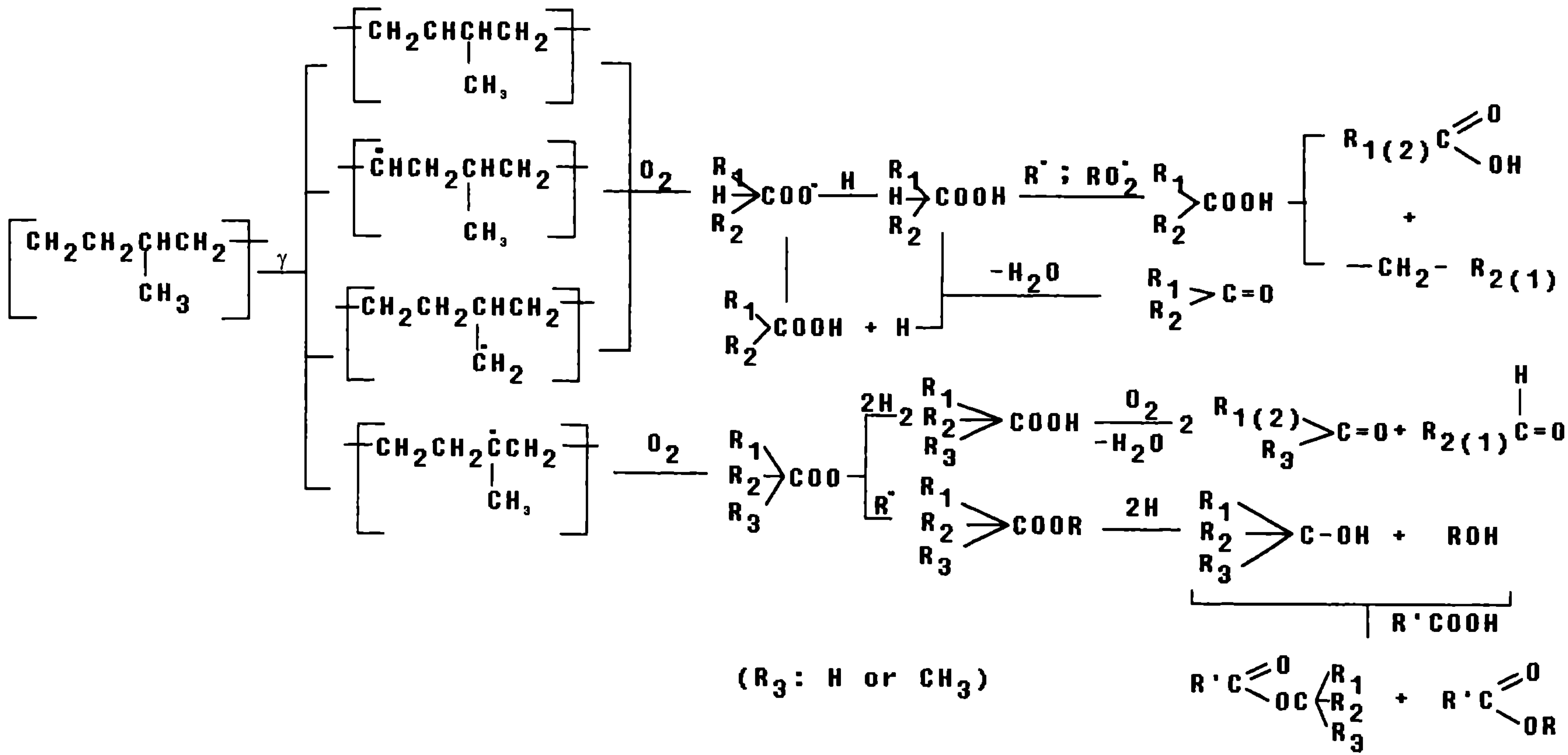


Figura 9.9. Mecanismul de radiooxidare al elastomerilor etilen-propilenici

Iradierea policlorurii de vinil conduce la un proces de degradare prin oxidare şi prin dehidroclorurare. Procesul de oxidare evaluat în totalitatea lui reprezintă o sumă a unui mecanism unimolecular pentru reacţii de terminare în interiorul ciorchinelui şi un proces de ordinul 0,5 care decurge între diferitele traiectorii. Valorile randamentelor de formare a hidroperoxizilor şi de consum al oxigenului prezentate în figura 9.10 confirmă existenţa oxidării în regiunile dintre traiectoriile particulelor de mare energie prin efectul înregistrat la doza debit infinită.

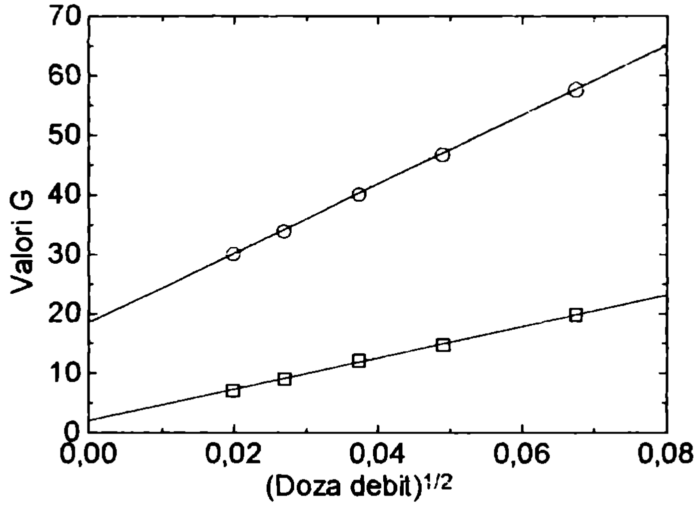


Figura 9.10. Valorile G(-O_2) (○) şi G(ROOH) (□) obţinute pentru PVC pur iradiat la o presiune de oxigen de 0,9 bari.

O clasă de polimeri care sub influenţa radiaţiilor de mare energie se degradează la doze mici este grupul de polimeri fluoruraţi. Mecanismul după care aceste materiale de degradează este prezentat în figura 9.11.

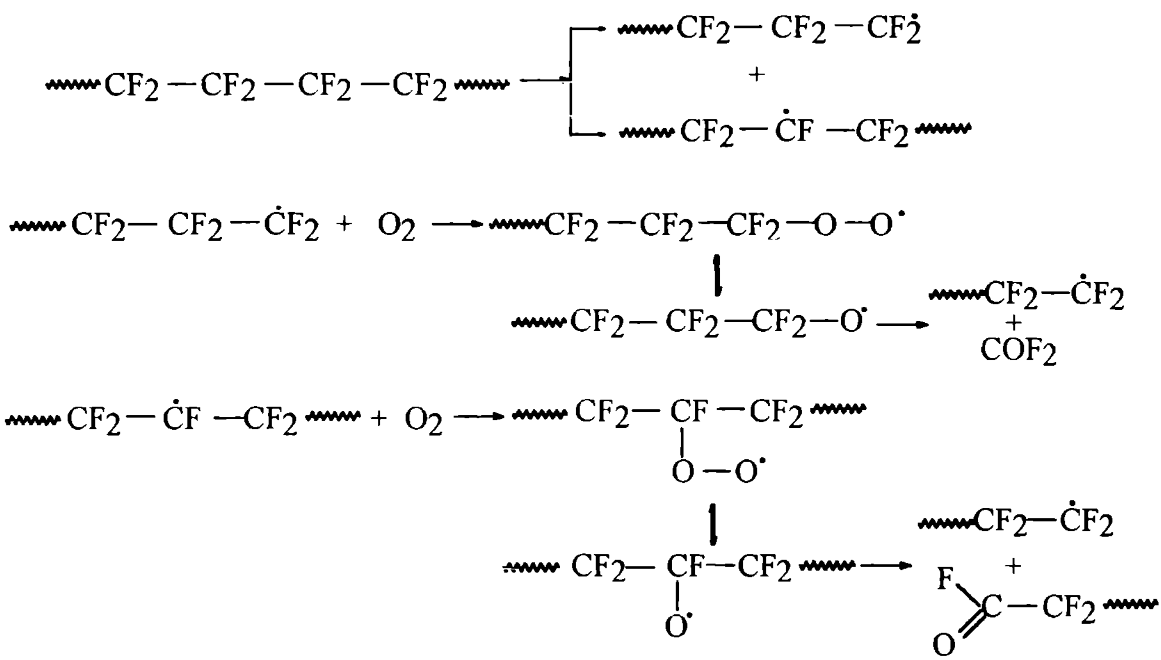
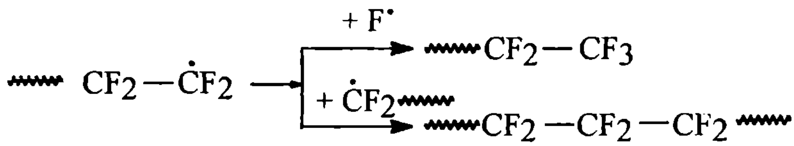
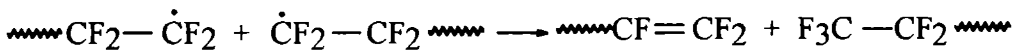


Figura 9.11. Mecanismul de degradare al PTFE

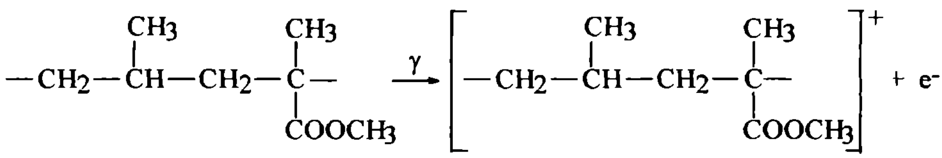
Reacţiile dintre doi radicali pot să conducă în lipsa oxigenului la formarea de perfluoroalcani sau la formarea unei legături duble:





Speciile intermediare, peroxil şi alcoxil sunt entităţile care intervin în etapa de propagare a degradării. Nu s-a obţinut niciodată fluor elementar ca produs de radioliză a polimerilor fluoruraţi.

Polimetilmetacrilatul este un polimer care aparţine grupei polimerilor de degradare. Primul stadiu al formării radicalilor este descris de schema din figura 8.12.



Etapele de propagare şi de terminare în care sunt implicaţi intermediarii primari conduc la formarea unor structuri destul de simple dar şi la formarea în cantităţi foarte mici a unor compuşi care conţin legături multiple.

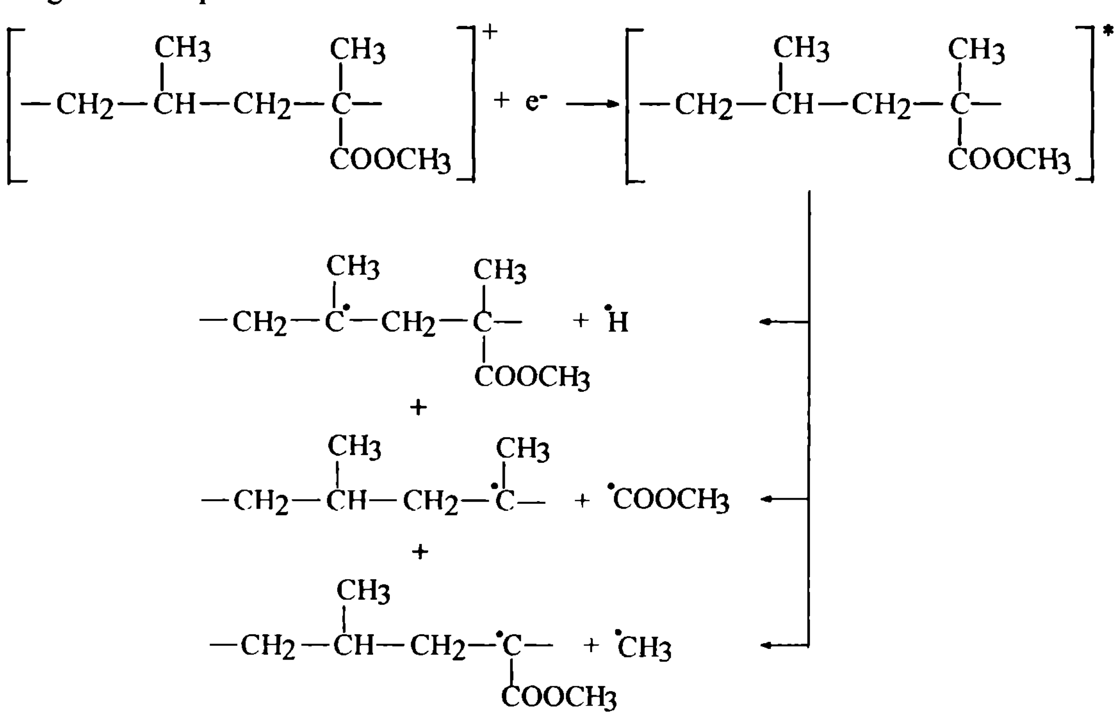


Figura 9.12. Schema de formare a intermediarilor primari în radioliza PMMA.

Aceşti radicali vor fi implicaţi în reacţii ulterioare prin care se formează produşi finali stabili (figura 9.13).

$$H^{\bullet} + H^{\bullet} \longrightarrow H_2$$
$$P + {}^{\bullet}CH_3 \longrightarrow P^{\bullet} + CH_4$$
$$H + {}^{\bullet}CH_3 \longrightarrow P^{\bullet} + CH_4$$
$${}^{\bullet}CH_3 + {}^{\bullet}CH_3 \longrightarrow H_3C - CH_3$$
$${}^{\bullet}COOCH_3 \longrightarrow {}^{\bullet}OCH_3 + CO$$
$${}^{\bullet}OCH_3 \longrightarrow HCHO + {}^{\bullet}H$$
$$P + CH_3O^{\bullet} \longrightarrow P^{\bullet} + CH_3OH$$
$$H + CH_3O^{\bullet} \longrightarrow CH_3OH$$

Figura 9.13. Reacții ale intermediarilor radicalici

Polienele pot să se degradeze sub acțiunea radiațiilor ionizante pe două căi (figura 9.14): fie prin atacul oxigenului la dubla legătură (mecanismul 9.14a), fie prin atacul la gruparea metil aflată în poziția α față de dubla legătură (mecanismul 9.14b).

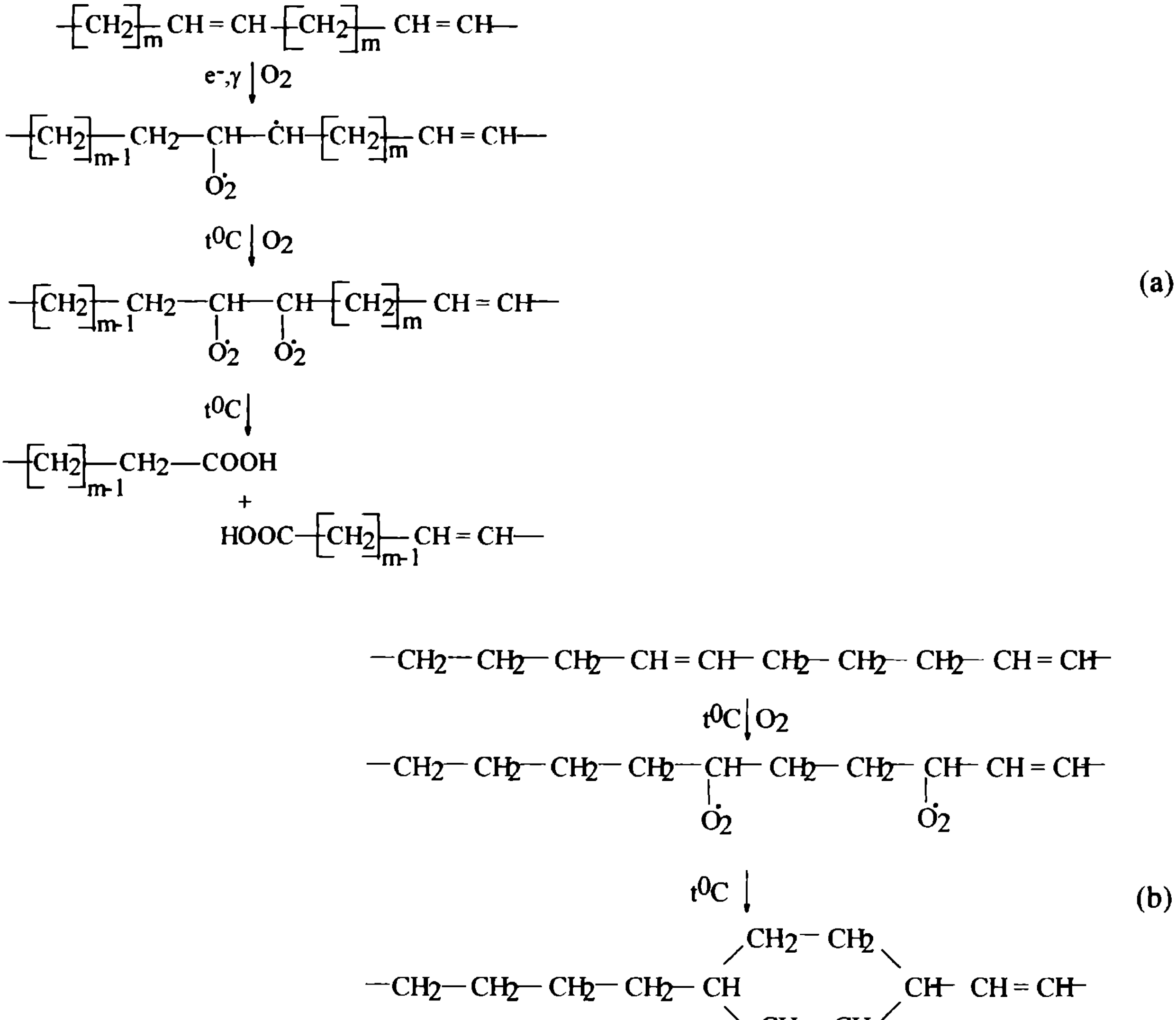
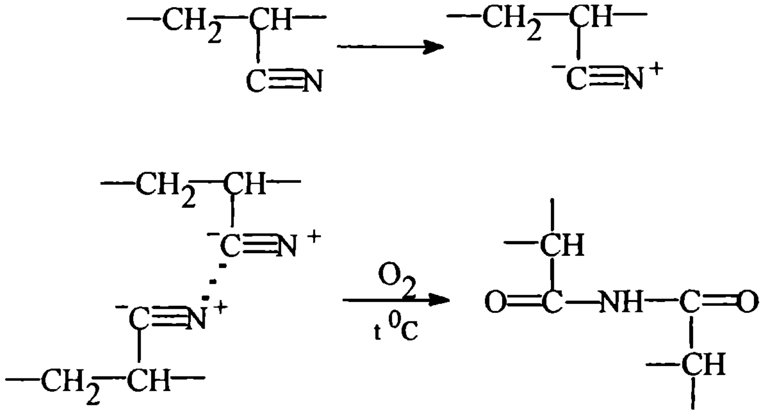
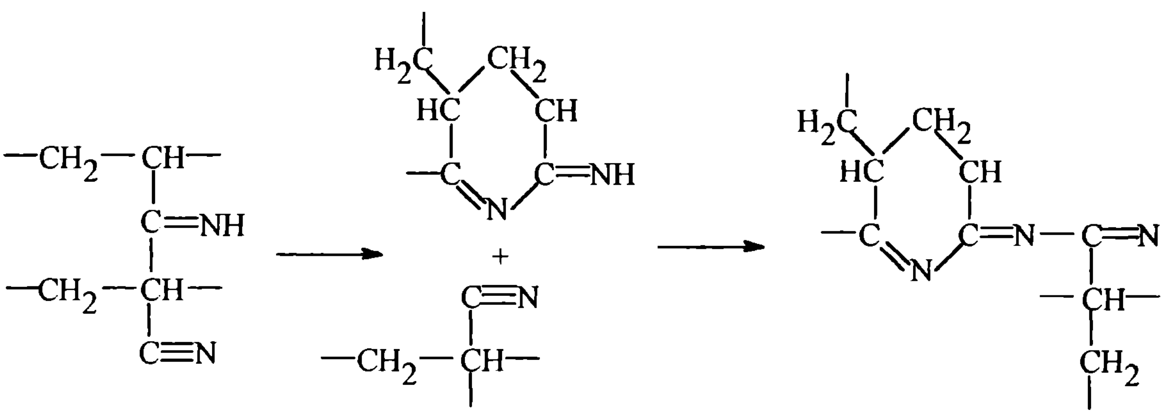


Figura 9.14. Radiodegradarea oxidativă a polienelor

Iradierea acrilonitrililor conduce la formarea de compuşi oxigenaţi, simultan cu produşi de ciclizare. Mecanismul degradării acrilonitrililor este prezentat în figura 9.15.



(a) formarea compuşilor oxigenaţi



(b) formarea structurilor ciclice

Figura 9.15. Degradarea polimerilor acrilonitrilici.

Capitolul X.

STABILIZAREA POLIMERILOR LA DEGRADAREA OXIDATIVĂ

Problema stabilizării polimerilor reprezintă un aspect extrem de important al menţinerii sau, mai mult, a măririi durabilităţii acestor clase de materiale. Natura radicalică a autooxidării polimerilor a impus producerea de materiale de stabilizare (antioxidanţi) care să încetinească procesul de degradare oxidativă. Compuşi care prezintă proprietăţi de prevenire a degradării oxidative trebuie să conţină un atom de hidrogen mobil pentru a fi uşor substituit cu radicalii mediului de stabilizat. Cei mai cunoscuţi antioxidanţi care reacţionează cu radicalii peroxil sunt fenolii sau aminele împiedicate steric (compuşii în care funcţiunea OH sau aminică este ecranată de grupări alchilice voluminoase, ca de exemplu *t*-butilul). Ei intervin în lanţul procesului de oxidare prin blocarea radicalilor peroxi şi deci întrerup propagarea oxidării.

In mod curent antioxidanţii fenolici sunt folosiţi pentru a mări stabilitatea termică pe când aminele împiedicate steric sunt eficiente pentru procesul de fotostabilizare. In ultimul timp, un accent deosebit se pune pe efectul sinergic al antioxidanţilor pentru a se obţine o activitate deosebit de ridicată.

Calea prin care aditivii de stabilizare reacţionează cu radicalii peroxil este, într-o primă fază, formarea de radicali aroxil relativ stabili la temperatura obişnuită. Aroxilii formaţi reacţionează cu alţi radicali peroxi formând peroxi - 2, 5 -ciclohexadienone sau se stabilizează cu formarea de benzochinone, difenochinone sau stilbenchinone. Efectul măsurabil este dependent de implicarea transformărilor succesive ale radicalilor antioxidantului în captarea radicalilor peroxi. Se preconizează chiar un autohomosinergism ca rezultat al cooperării dintre antioxidantul fenolic iniţial şi produşii lui de transformare specificaţi. In felul acesta se modifică activitatea de captare a radicalilor materialului degradat. In figura 10.1 se prezintă o schemă de principiu care descrie principalele căi de reacţie a fenolilor ecranaţi cu radicalii peroxil ca un exemplu pentru activitatea antioxidanţilor întrerupătorilor de lanţ.

Mecanismul altor antioxidanţi, cei de prevenirea oxidării constă în descompunerea peroxizilor fără a forma radicali liberi (figura 10.2a). Fosfiţii acţionează în acest mod, dar sunt posibile şi reacţii cu radicali peroxi sau alcoxi (figura 10.2b), reacţii care au loc pe măsură ce concentraţia acestor intermediari oxigenaţi devine relevantă. In mod similar se comportă sulfurile care se comportă ca antioxidanţi secundari (figura 10.c) şi care, prin transformarea hidroperoxizilor în alcooli, previn formarea a doi radicali (RO˙ şi ˙OH) prin descompunerea intermediarului generat în

lanțul de degradare radiochimică oxidativă.

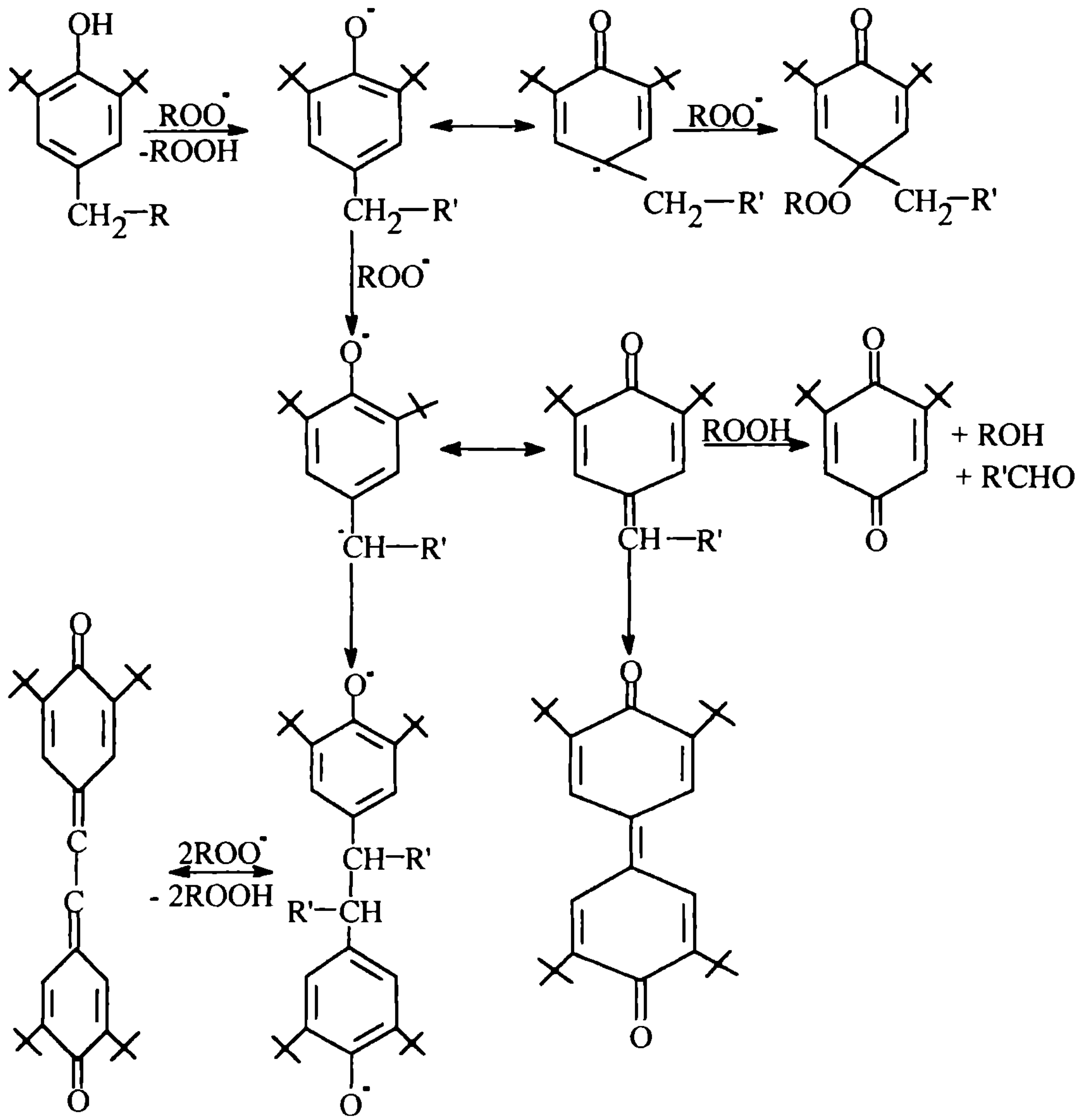


Figura 10.1. Mecanismul de stabilizare al fenolilor ecranați

$$ROOH + P(OR)_3 \longrightarrow ROH + O{=}P(OR)_3$$

unde R poate fi un substituent alchil sau aril

(a)

$$P'O_2\cdot + P(OR)_3 \longrightarrow P'O\cdot + O{=}P(OR)_3$$
$$P'O\cdot + P(OR)_3 \longrightarrow P'\cdot + O{=}P(OR)_3$$

(b)

$$ROOH + R\text{-}S\text{-}R \longrightarrow POH + R\text{-}S(=O)\text{-}R$$
$$POOH + R\text{-}S(=O)\text{-}R \longrightarrow POH + R\text{-}S(=O)_2\text{-}R$$

(c)

Figura 10.2. Mecanismul de stabilizare al antioxidanților de prevenire

Structura aditivilor de stabilizare are un rol esenţial asupra eficacităţii lor, influenţele electronice reprezentând un factor cheie în mobilitatea atomului de hidrogen al grupărilor OH ale fenolilor. Se pot menţiona trei factori structurali care determină eficacitatea antioxidanţilor fenolici:

- ecranarea grupelor OH care condiţionează stabilitatea aroxilului format prin reacţia cu radicalii peroxil, împiedicând iniţierea unui nou lanţ de reacţii;
- existenţa în poziţia *para* faţă de OH a unui substituent care să permită reacţii ulterioare ale aroxilului cu radicali peroxil;
- masa moleculară a antioxidantului trebuie să fie suficient de mare pentru a se minimaliza pierderile prin evaporare, dar să permită difuzia stabilizatorului prin masa de substrat polimeric.

Un factor important în stabilirea condiţiilor de eficacitate maximă este temperatura de lucru. Antioxidanţii foarte eficace la o anumită temperatură îşi pierd din activitate la alte temperaturi. Mai mult, domeniul de concentraţie al antioxidantului trebuie să fie bine ales pentru a realiza o stabilizare corespunzătoare. Tabelul 10.1 ilustrează dependenţa timpului de inducţie al oxidării polietilenei stabilizată cu Irganox 1010 de concentraţia aditivului.

Tabelul 10.1. Timpul de inducţie al oxidării polietilenei stabilizată cu Irganox 1010 la diferite concentraţii de stabilizator

Concentraţie AO (%)	Perioada de inducţie a oxidării (min)					
	190^{0}C	195^{0}C	200^{0}C	205^{0}C	210^{0}C	215^{0}C
0,025	25,8	14,9	7,8	5,5	-	-
0,050	46,2	27,4	16,3	11,0	6,5	-
0,075	81,5	51,9	30,0	18,2	11,8	6,7
0,100	106,3	68,6	41,6	26,4	15,3	8,6
0,150	-	112,2	67,4	41,3	36,0	16,8

In timpul degradării polimerilor stabilizaţi antioxidantul se consumă astfel încât se ajunge la un moment dat când procesul de oxidare nu mai este inhibat. Sfârşitul acestei perioade de inducţie a oxidării poate fi determinat prin diferite metode fizico-chimice.

Măsurătorile cinetice efectuate pentru determinarea vitezei de consum a antioxidanţilor în polietilenă şi în polipropilenă au condus la reacţii de ordinul zero sau unu. Din datele experimentale se poate calcula o energie de activare pentru procesul de degradare oxidativă a polimerilor atât în stare nestabilizată, cât şi în prezenţa diferiţilor compuşi de inhibare a oxidării. Dependenţa de temperatură a constantelor de viteză corespunzătoare reacţiei de oxidare a polietilenei permite evaluarea energiilor de activare ale procesului. In funcţie de activitatea de stabilizare a

antioxidantului, energia de activare a procesului global de degradare oxidativă poate să prezinte valori specifice. Oxidarea polietilenei de joasă densitate aditivat cu Irganox 1010, tetra-[3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hidroxifenil)propionat, necesită 167,43 kJ/mol, în timp ce prezența stabilizatorului Cyanox 1790, tri-*N*-[2,6-dimetil-3-hidroxi-4-*t*-butil-benzil izocianat, implică numai 147,04 kJ/mol. Aceasta înseamnă că primul antioxidant este mai eficient decât al doilea pentru polietilena de joasă densitate.

Acțiunea de stabilizare a unui compus aminic este sintetizată în figura 10.3. In funcție de tăria legăturii N – H activitatea de stabilizare a compusului este mai pronunțată sau mai slabă.

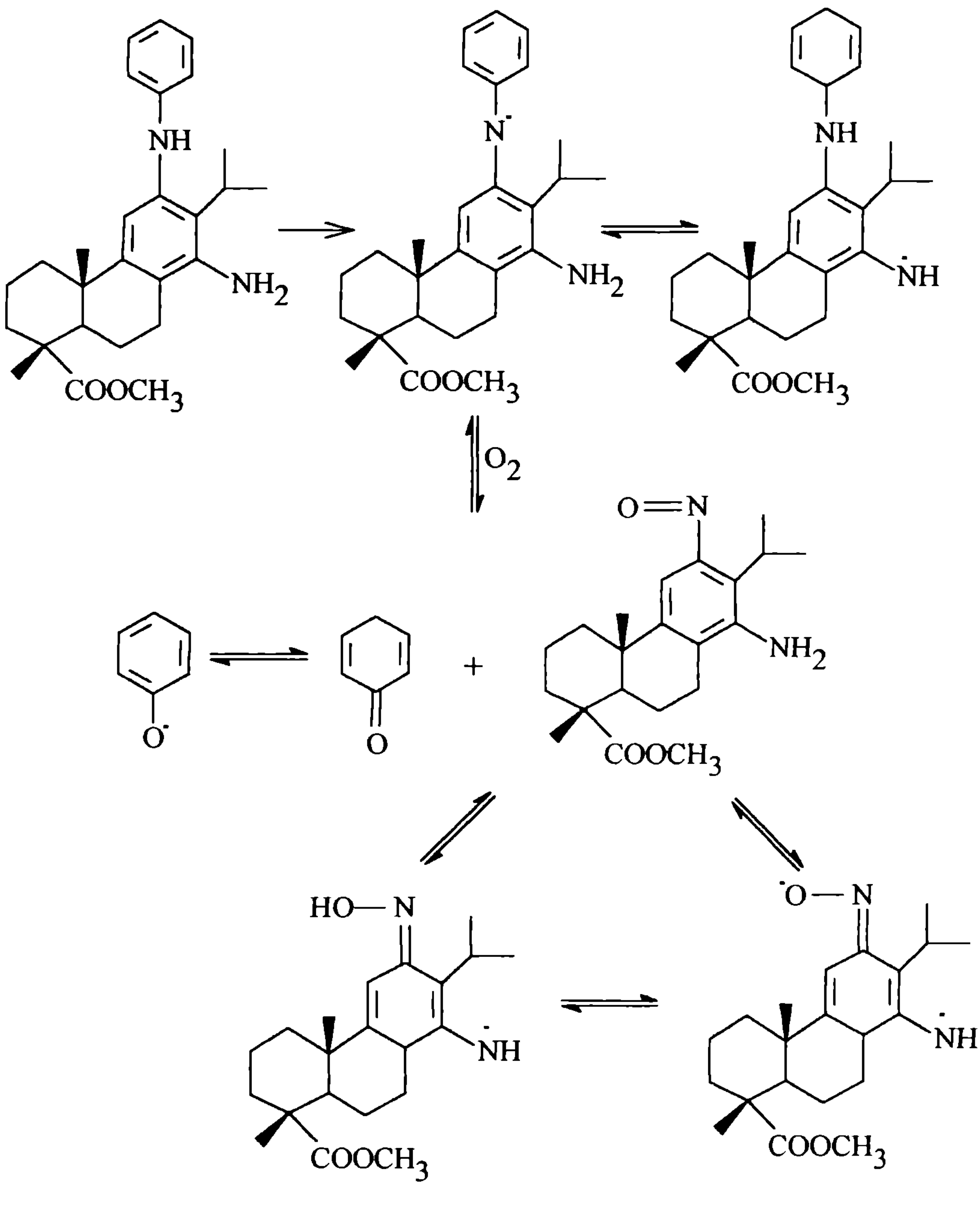


Figura 10.3. Mecanismul de stabilizare al unei amine multifuncționale

Eficienţa de stabilizare poate fi evaluată prin diferite metode care sunt capabile să scoată în evidenţă diferenţele de reactivitate a polimerului cu oxigenul molecular din atmosfera de testare. Pentru caracterizarea activităţii de blocare temporară a procesului de degradare oxidativă se pot defini mai mulţi parametri, printre care cei mai folosiţi sunt perioada de inducţie a oxidării, viteza de propagare a oxidării şi energia de activare necesară procesului de stabilizare. Prin **perioada de inducţie a oxidării** se înţelege timpul în care nu se pun în evidenţă modificări chimice; cu alte cuvinte, perioada sa de inducţie este intervalul de timp în care concentraţia de intermediari oxigenaţi este atât de mică, încât prezenţa lor se situează cantitativ sub limita de detecţie a aparatului folosit. **Viteza de propagare a oxidării** se defineşte sub forma cantităţii de polimer degradată în unitatea de timp în etapa de propagare. Această viteză prezintă o valoare maximă şi constantă în stadiul de propagare a oxidării. **Energia de activare a oxidării** este cantitatea de energie consumată de un mol de polimeri pentru a se degrada. Un antioxidant este cu atât mai eficient, cu cât perioada de inducţie este mai lungă, cu cât viteza de propagare a oxidării este mai mică şi cu cât energia de activare a procesului are valoare mai ridicată. In figura 10.4 sunt prezentate oxidograme pentru probe de polietilenă de joasă densitate aditivată cu diferiţi compuşi cu proprietăţi de antioxidanţi.

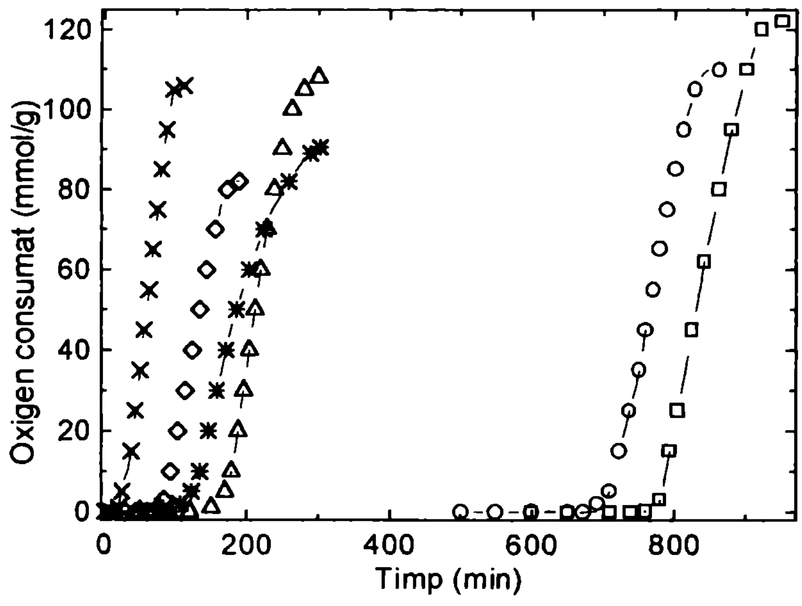


Figura 10.4. Dependenţa de timp a consumului de oxigen pentru probe de PEjd stabilizată cu diferiţi compuşi: (x) nestabilizat; (□) aditiv aminic A11; (○) aditiv aminic A8; (Δ) Irganox 1076; (✱) seleniu elementar; (◊) Irganox 1081.

In timpul iradierii, transferul de energie afectează nu numai substratul polimeric, ci şi aditivii, fapt care a condus la apariţia termenului antirad pentru stabilizatorii care conferă o

stabilitate radiochimică polimerilor în care sunt introduşi. In general, eficienţa aditivului de stabilizare este bună până la o doză de aproximativ 80-100 kGy dacă suportul polimeric prezintă o stabilitate moderată sau bună la acţiunea radiaţiilor ionizante. Acest aspect se poate considera ca un aspect de bază în operaţiile de sterilizare radiochimică. Este evident că eficacitatea unui antioxidant va determina atât concentraţia în care el se adaugă polimerului, cât şi doza de iradiere limită, până la care proprietăţile polimerului nu prezintă modificări majore.

In figura 10.5 sunt prezentate oxidogramele obţinute pentru probe de polietilenă de joasă densitate iradiate cu radiaţii γ la diferite doze. Se poate remarca diferenţa mare de comportament la primirea dozelor mici, acolo unde modificările induse în concentraţia antioxidantului sunt importante (figura 10.6).

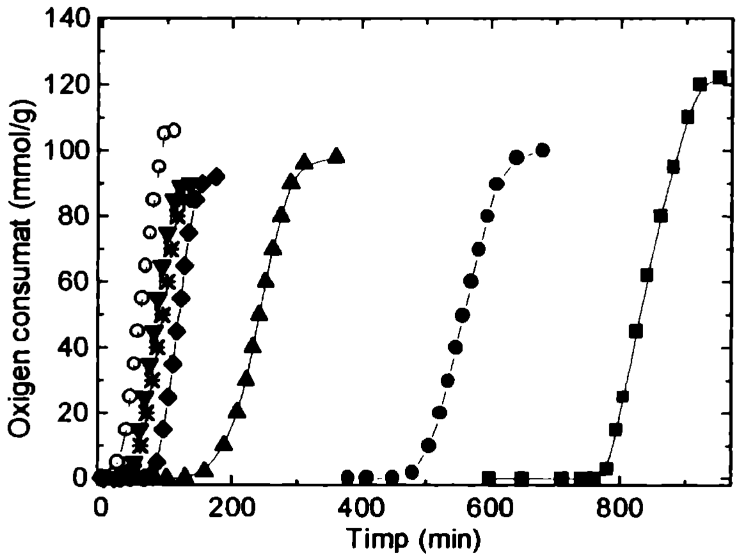


Figura 10.5. Oxidogramele probelor de PEjd aditivate cu antioxidantul aminic A11 obţinute la 190°C in aer pe probe iradiate la diferite doze.
(○) neaditivată; (■) neiradiată; (●) 10 kGy; (▲) 25 kGy; (♦) 40 kGy; (▼) 55 kGy, (✱) 70 kGy.

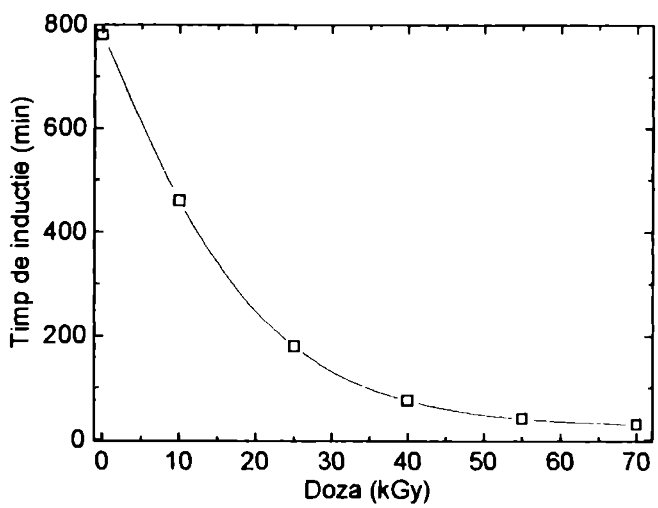
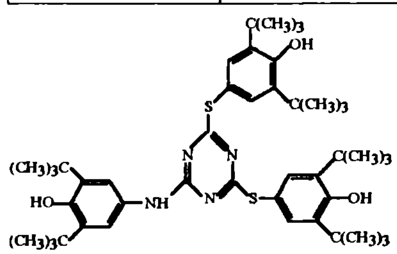


Figura 10.6. Diagrama scăderii activităţii de stabilizare, măsurată prin timpul de inducţie, pentru probe de polietilenă de joasă densitate stabilizată cu antioxidantul aminic A11 şi expuse la diferite doze totale gama.

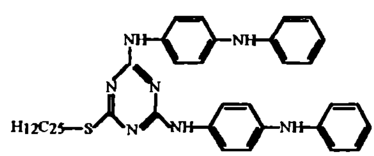
Efectul sinergic manifestat de cupluri de antioxidanţi este rezultatul unei cooperări a celor doi sau trei stabilizatori în sensul măririi timpului de inducţie a oxidării mai mult decât suma valorilor similare pentru componenţi. In tabelul 10.2 sunt prezentate astfel de valori pentru cupluri de antioxidanţi seleniu elementar-triazine. Se poate remarca importanţa structurii chimice (figura 10.7) a componentelor, care permite mărirea eficienţei sistemului de antioxidanţi

Tabelul 10.2. Efectul sinergic al cuplurilor triazină-seleniu elementar

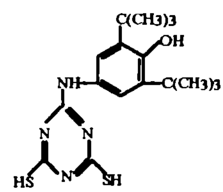
ADITIV	Raport triazină / Se		
	0.3	0.6	1.00
T2	**1,09**	**1,17**	**1,22**
T3	0,97	0,94	-
T4	0,62	-	0,88
T5	**1,17**	**1,31**	**1,31**
T6	0,63	0,49	-
T7	**1,33**	**1,49**	**1,62**
Irganox 565	**1,09**	**1,55**	**2,00**



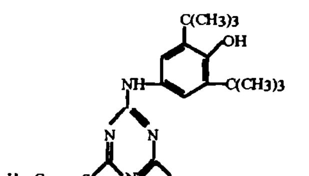
T2



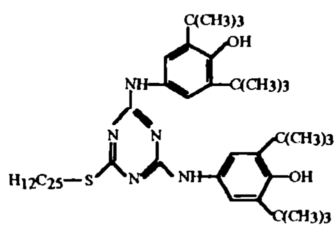
T3



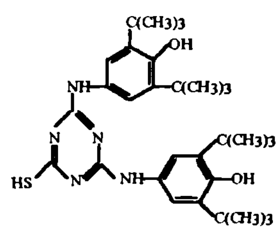
T4



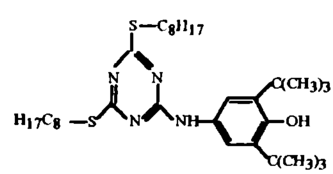
T5



T6



T7



Irganox 565

Figura 10.7. Structurile moleculare ale antioxidanţilor folosiţi în determinările prezentate în tabelul 10.2

De altfel, eficienţa de stabilizare este rezultatul unei configuraţii capabile să permită realizarea unei reactivităţi locale ridicate, adică să poată reacţiona cu radicalii liberi sau radicalii peroxil pentru a bloca propagarea lanţului de degradare oxidativă. Un exemplu elocvent este diferenţa între activităţile diferiţilor membri ai seriei Irganox.

Antioxidanţii au o viaţa limitată în polimeri: Conform mecanismelor de stabilizare se pot identifica intermediarii formaţi în timpul stabilizării exemplificând transformările în care sunt implicaţi. Unii compuşi cu proprietăţi antioxidante contribuie la împiedicarea alterării structurilor moleculare atât prin formele lor primare de existenţă, cât şi prin intermediari (figura 10.8). Nu toţi antioxidanţii formează intermediari capabili să contribuie la păstrarea stabilităţii termochimice sau radiochimice. Intermediarii pot fi şi pro-oxidanţi. Un exemplu este seleniul elementar care este un stabilizator bine cunoscut în chimie şi biologie. Prin oxidare el formează dioxidul de seleniu, care, la rândul său, prezintă proprietăţi de antioxidant. Dar acidul selenic este un derivat pro-oxidant.

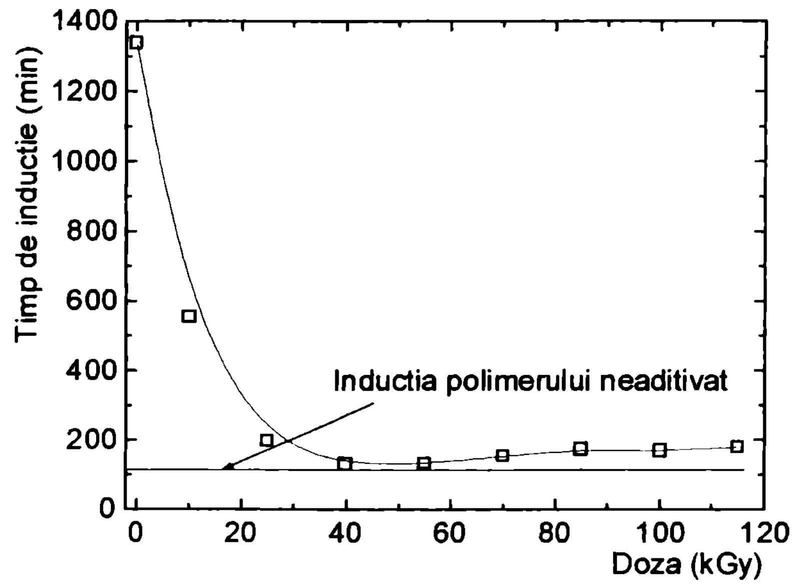


Figura 10.8. Modificarea timpului de inducţie a oxidării polietilenei de joasă densitate stabilizată cu o amină derivată din colofoniu după expuneri la diferite doze γ.

Majoritatea polimerilor nu pot fi prelucraţi şi utilizaţi fără antioxidanţi, care sunt folosiţi in concentraţii foarte mici de ordinul a doar câteva zecimi de procent. Antioxidanţii au atins foarte repede o poziţie cheie în ingredientele constituente ale reţetelor tehnologice. Polimerii pot fi folosiţi în cele mai diverse domenii, inclusiv cel nuclear, în condiţiile în care instabilitatea produselor limitează durabilitatea lor.

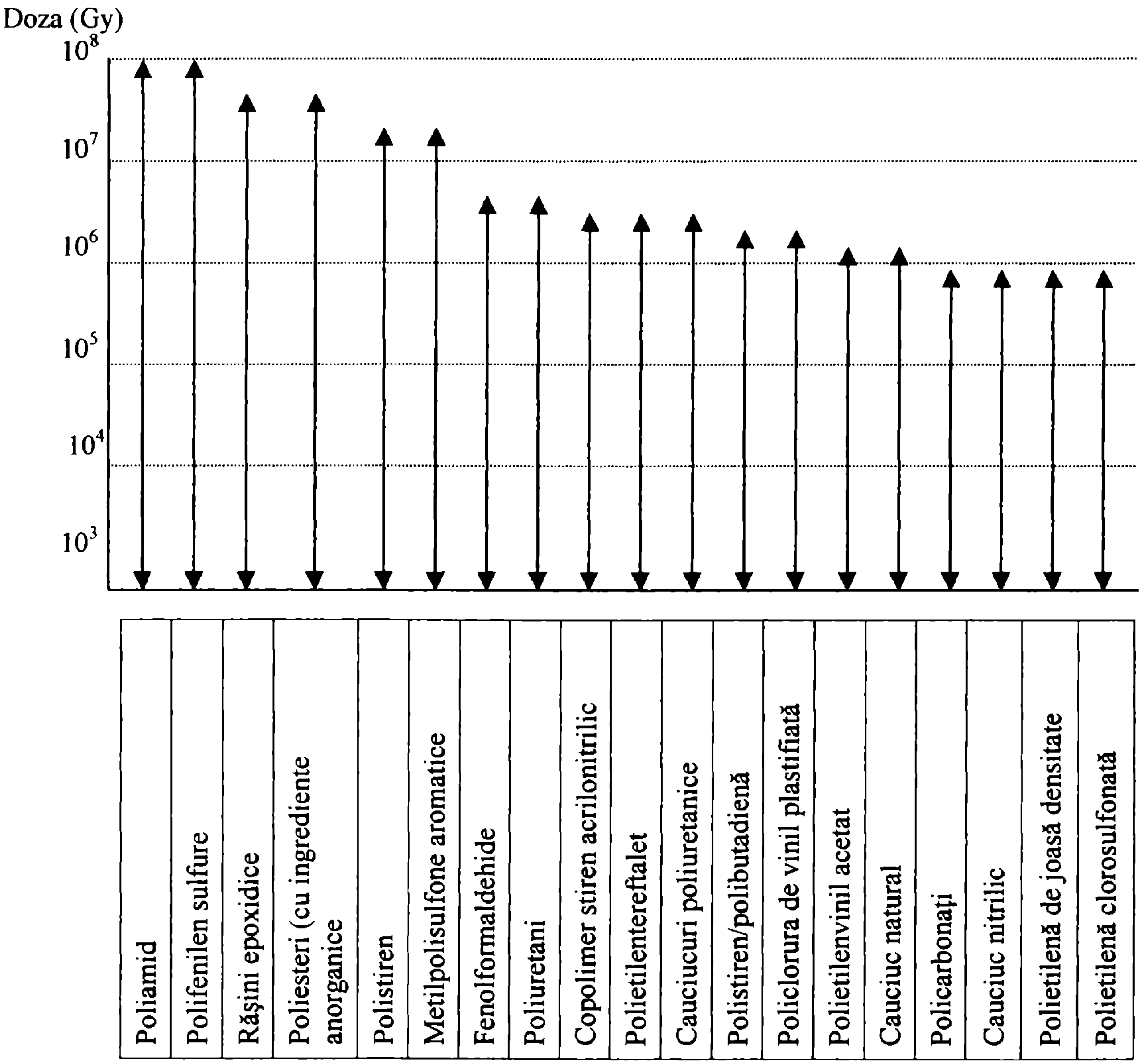
ANEXE

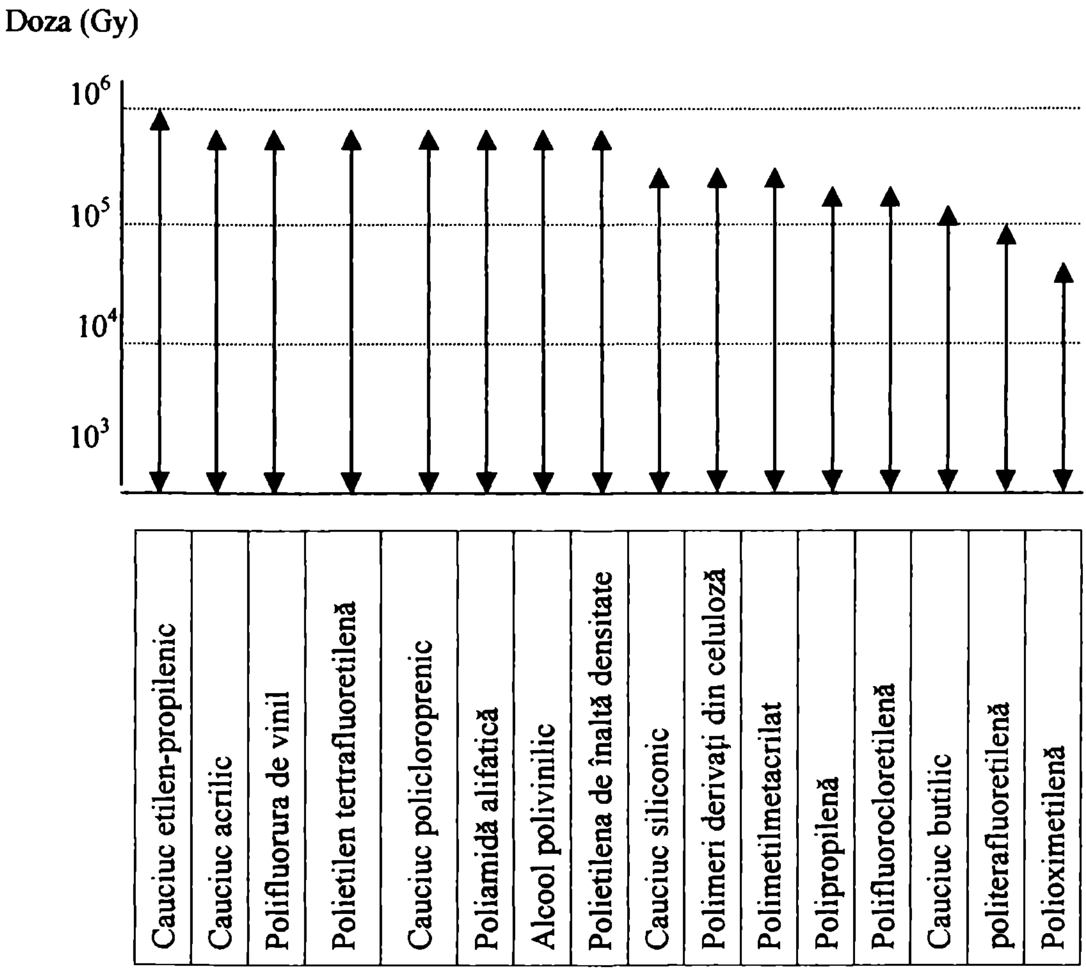
Anexa 1.

Radiostabilitatea polimerilor

Tabelul A1.1

Dozele corespund valorilor la care alungirea la rupere se reduce cu 50 %. Dozele debit se situează, în cea mai mare parte a cazurilor, în domeniul 10^4 - 10^5 Gy/h, iradierile efectuându-se pe eşantioane cu un grad scăzut de oxidare.





Tabelul A1.2

Randamente radiochimice de reticulare şi de scindare

Polimer	Randament de reticulare, G(X)	Randament de scindare G(S)
Polietilena de joasă densitate	0,8 – 1,1	0,4 – 0,5
Polietilena de înaltă densitate	0,5 – 1,1	0,4 – 0,5
Polivinilfluorura	1,00	0,30
Polimetilmetacrilat	0,50	0,77
Polimetilacrilat	0,50	0,04
Nylon 6	0,67	0,68
Nylon 6,6	0,50	0,70
Polivinilacetat	0,30	0,07
Polipropilena atactică	0,27	0,22
Polipropilena izotactică	0,16	0,24
Polistiren	0,019 – 0,051	0,0094 – 0,019
Cauciucul natural	1,05	0,1 – 0,2
Polibutadiena	5,3	0,53
Politetrafluoretilena	0,1 – 0,3	3,0 – 5,0
Poliizobutilenă	0,5	5
Celuloză	(mic)	11

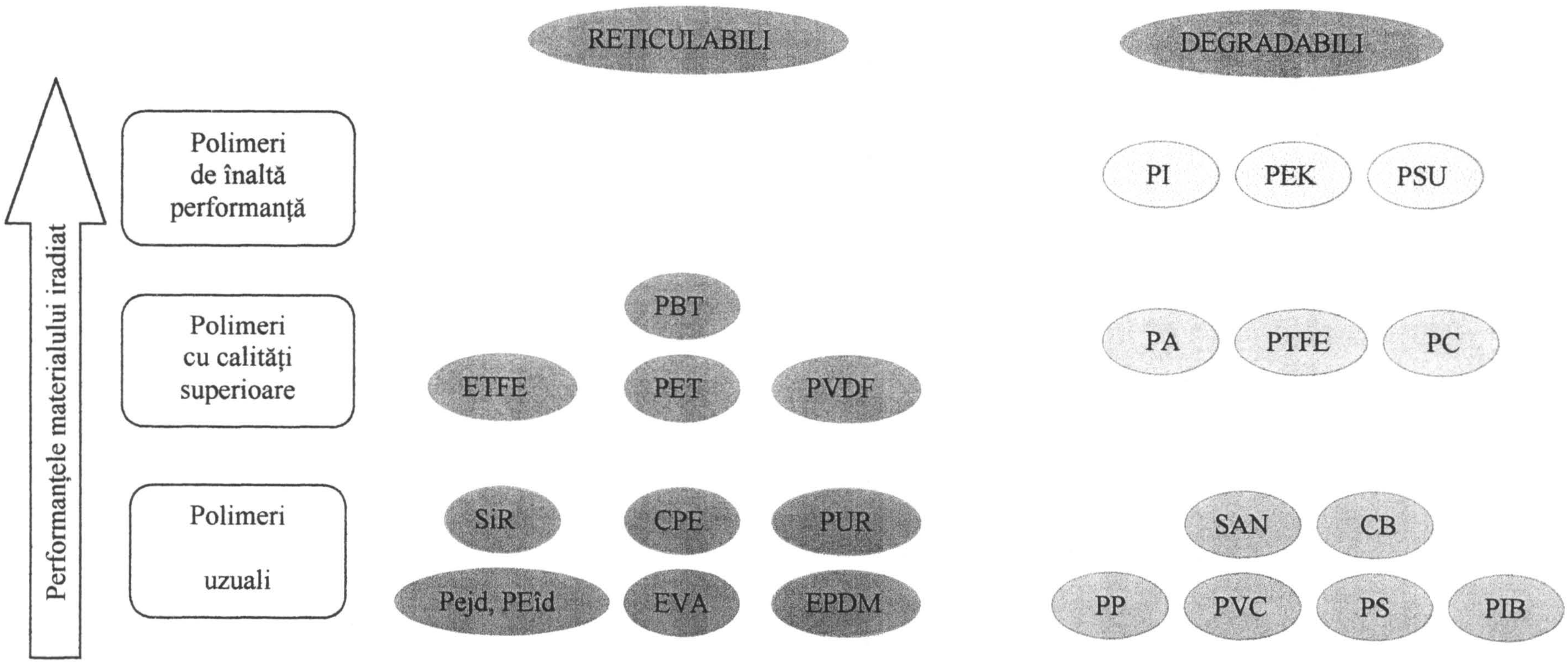
Corelarea structurii polimerilor cu proprietățile de interes aplicativ în vederea obținerii unui randament maxim de radioprocesare

Tabelul A2.1

<table>
<tr><th>Proprietate</th><th>Caracteristică</th><th>Tip de polimer</th></tr>
<tr><td>Rigiditate dielectrică ridicată</td><td>• material nepolar
• rezistent la difuzia apei</td><td>• poliolefine (PE, EPDM)
• compuşi floururați (PTFE, ETFE)
• compuşi siliconici</td></tr>
<tr><td>Flexibilitate şi maleabil</td><td>• cristalinitate redusă
• temperatură de tranziție sticloasă mică</td><td>• elastomeri
• PVC plasticiat</td></tr>
<tr><td>Integritate la temperaturi ridicate</td><td>• Temperatură ridicată de topire
• Susceptibilitate de reticulare</td><td rowspan="2">• polimeri rezistenți la uzură (PETP, CSM, PEI)
• materiale speciale (PTFE, ETFE)
• compuşi reticulați</td></tr>
<tr><td>Rezistență la foc</td><td>• stabilitate la piroliză
• compatibilitate cu ignifuganți</td></tr>
<tr><td>Rezistență la uleiuri</td><td>• grupe superficiale polare</td><td>• poliuretani
• poliamide
• poliesteri
• cauciucuri nitrilice sau acrilice</td></tr>
<tr><td>Folosire exterioară</td><td>• stabilitate la intemperii
• compatibilitate cu aditivi specifici</td><td>• materiale stabilizate cu antioxidanți</td></tr>
<tr><td>Preț de cost scăzut</td><td>• accesibilitate</td><td>• poliolefine
• PVC</td></tr>
</table>

Anexa 3.

Clasificarea polimerilor în funcție de comportarea lor în câmp de radiații



Repartiția dozei în probe iradiate cu electroni accelerați

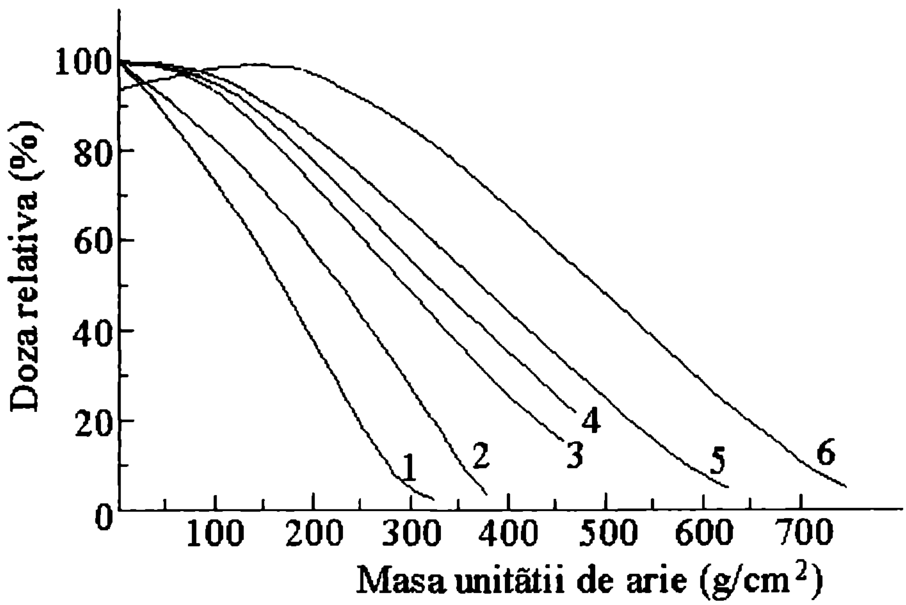


Figura A4.1. Distribuția dozei în funcție de adâncimea de penetrare.

(1)	150 keV	83 g/m^2	(4)	230 keV	258 g/m^2
(2)	180 keV	133 g/m^2	(5)	250 keV	308 g/m^2
(3)	210 keV	213 g/m^2	(6)	280 keV	398 g/m^2

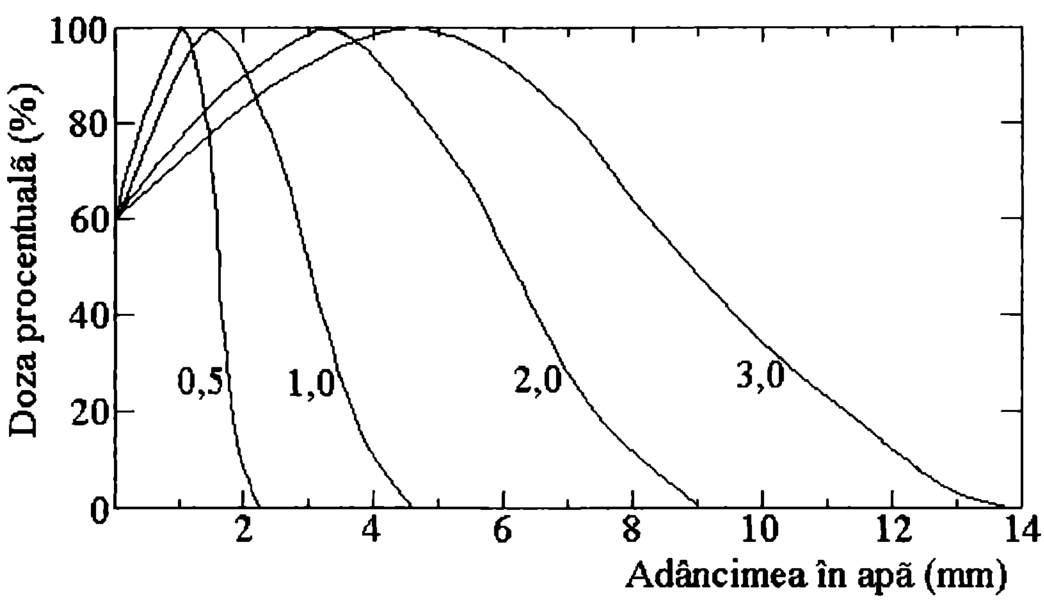


Figura A4.2. Doza relativă la diferite adâncimi în apă pentru mai multe energii ale electronilor incidenți (Valorile de energie exprimate în MeV sunt menționate în dreptul fiecărei curbe)

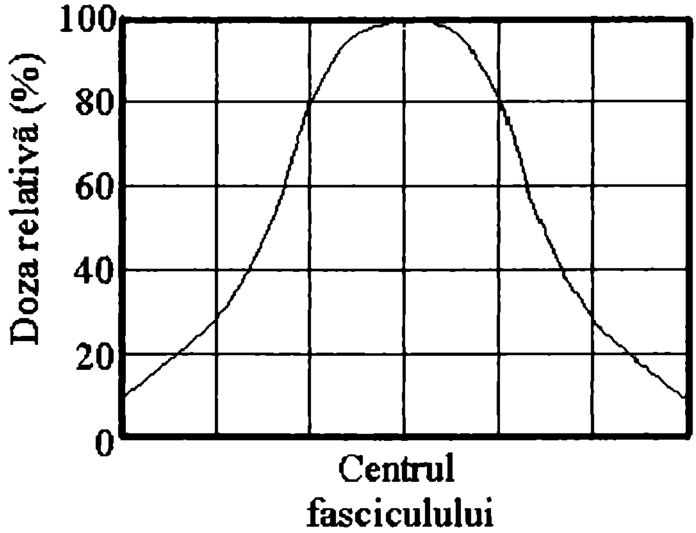


Figura A4.3. Distribuţia axială de doză într-un fascicul de electroni acceleraţi.

Anexa 5.

Caracteristicile câtorva dozimetre polimerice

Dozimetru	Formula	Domeniul de utilizare (Gy)	Lungimea de undă de evaluare (nm)
Poliamidă colorată	$(C_7H_3NO)_n$	$10^3 - 2.10^5$	510, 550, 600
Policarbonat	$(C_{16}H_{16}O_3)_n$	$10^4 - 5.10^5$	290, 300, 325
Policlorostiren colorat	$(C_{17}H_{18}Cl_2)_n$	$10^3 - 2.10^5$	430, 630
Polietilentereftalat	$(C_{10}H_8O_4)_n$	$5.10^4 - 10^7$	325, 330
Polimetilmetacrilat	$(C_5H_8O_2)_n$	$10^3 - 5.10^4$	305, 315
Polimetilmetacrilat colorat în roşu	$(C_5H_8O_2)_n$	$5.10^3 - 5.10^4$	615, 640
Polimetilmetacrilat colorat în maro	$(C_5H_8O_2)_n$	$10^3 - 5.10^4$	603, 651
Polistiren colorat	$(C_8H_8)_n$	$5.10^2 - 5.10^5$	610, 640
Politerafluoretilenă	$(C_2F_4)_n$	$3.10^2 - 10^7$	Rezonanţă electronică de spin
Alcool polivinilic colorat	$(C_2H_4O)_n$	$10^2 - 3.10^4$	525
Policlorură de vinil	$(C_2H_3Cl)_n$	$5.10^3 - 6.10^4$	396, 480
Policlorură de vinil colorată	$(C_2H_3Cl)_n$	$10^3 - 10^6$	diferite
Polifluorura de vinil	$(C_2H_3F)_n$	$10^4 - 3.10^5$	315

Energii de activare pentru scindarea lanţului principal

Polimer	Energia de activare (kJ/mol)
Polietilenă	28,2
Polivinilacetat	28,1
Polivinilfluorură	27,7
Polipropilenă	24,3
Polistiren	20,4
Polimetilacrilat	23,4
Poli-α-metilstiren	22,8
Polivinilclorură	20,9
Polivinilidenfluorură	31,4
Polimetilmetacrilat	20,4
Poliizobutilenă	18,2
Politetrafluoretilenă	35,1

DATA RESTITUIRII		

ISBN 973-575-803-2

Lei 75000